

Kathode-Elektrolyt-Reaktionen im Fokus:
Studie zu Degradationsprozessen in Lithium-Ionen-
Batterien am Beispiel von Al_2O_3 - und CeO_2 -
beschichteten NCM111-Dünnschichtmodellkathoden

Cathode electrolyte reaction in the spotlight:

Study on degradation processes in lithium ion batteries using the example
of Al_2O_3 - and CeO_2 -coated NCM111 thin film model cathodes

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades

„Doctor rerum naturalium“

- Dr. rer. nat –

vorgelegt dem

Fachbereich 08 Biologie und Chemie

der

Justus-Liebig-Universität Gießen

von

Hendrik Hemmelmann, M. Sc.

Gießen, im März 2023

DekanIn:

Prof. Dr. Thomas Wilke

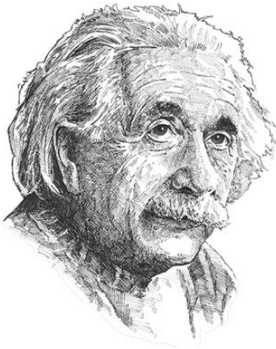
ErstgutachterIn:

Dr. Matthias Elm

ZweitgutachterIn:

Prof. Dr. Jürgen Janek

*Ich habe keine besondere Begabung, sondern
bin nur leidenschaftlich neugierig!*



Albert Einstein (1879 – 1955)

Inhaltsverzeichnis

I. Selbstständigkeitserklärung	III
II. Danksagung	IV
III. Zusammenfassung.....	VIII
III. Abstract	X
IV. Publikationen und Beiträge.....	XII
1. Einleitung.....	1
2. Stand der Forschung.....	4
2.1 Grundlagen der Lithium-Ionen-Batterie (LIB).....	4
2.2 Kathodenaktivmaterial (CAM) in LIBs.....	9
2.3 Degradation von Kathodenmaterialien	13
2.4 Schutzbeschichtung von Kathoden	16
2.5 Dünnschichtkathoden	21
3 Herstellung von Dünnschichtkathoden	25
4 Ergebnisse und Diskussion	32
4.1 Publikation 1: NCM-Dünnschichtkathoden als Modellsystem zur Bewertung des Einflusses von Schutzbeschichtungen auf die elektrochemische Leistung von Lithium-Ionen-Batterien ..	33
4.2 Korrelation zwischen Oberflächenreaktionen und elektrochemischer Performance von Al ₂ O ₃ - und CeO ₂ -beschichteten NCM-Dünnschichtkathoden	47
5. Fazit und Ausblick	61
6. Anhang.....	65
6.1 Innenliegendes Coverbild Publikation 1	65
6.2 Zusatzinformationen Publikation 1	66
6.3 Zusatzinformationen Publikation 2	72
7. Abkürzungsverzeichnis	79
8. Literaturverzeichnis	80

I. Selbstständigkeitserklärung

Die vorliegende Thesis und die ihr vorausgehenden praktischen Arbeiten wurden im Zeitraum zwischen August 2018 und Januar 2022 am Zentrum für Materialforschung, am Physikalisch-Chemischen Institut und am 1. Physikalischen Institut der Justus-Liebig-Universität Gießen in der Arbeitsgruppe von Dr. Matthias T. Elm angefertigt.

Ich erkläre: Ich habe die vorgelegte Dissertation selbstständig und ohne unerlaubte fremde Hilfe und nur mit den Hilfen angefertigt, die ich in der Dissertation angegeben habe. Alle Textstellen, die wörtlich oder sinngemäß aus veröffentlichten Schriften entnommen sind, und alle Angaben, die auf mündlichen Auskünften beruhen, sind als solche kenntlich gemacht. Ich stimme einer evtl. Überprüfung meiner Dissertation durch eine Antiplagiat-Software zu. Bei den von mir durchgeführten und in der Dissertation erwähnten Untersuchungen habe ich die Grundsätze guter wissenschaftlicher Praxis, wie sie in der „Satzung der Justus-Liebig-Universität Gießen zur Sicherung guter wissenschaftlicher Praxis“ niedergelegt sind, eingehalten.

The present thesis and all related practical work were prepared in the period of August 2018 to January 2022 at the Centre for Materials Research, the Institute of Physical Chemistry and the First Physical Institute of the Justus-Liebig-University Giessen in the working group of Dr. Matthias T. Elm.

I declare that I have completed this dissertation single-handedly without the unauthorized help of a second party and only with the assistance acknowledged therein. I have appropriately acknowledged and cited all text passages that are derived verbatim from or are based on the content of published work of others, and all information relating to verbal communications. I consent to the use of an anti-plagiarism software to check my thesis. I have abided by the principles of good scientific conduct laid down in the charter of the Justus Liebig University Giessen „Satzung der Justus-Liebig-Universität Gießen zur Sicherung guter wissenschaftlicher Praxis“ in carrying out the investigations described in the dissertation.

Hendrik Hemmelmann

II. Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei allen Personen bedanken, die mich im Verlauf meiner Promotion in verschiedenster Weise unterstützen haben. Besonders bedanken möchte ich mich bei den folgenden Personen:

- *Dr. Matthias T. Elm*, der mich bereits seit dem Studium begleitet und der mich schließlich 2018 in seine Arbeitsgruppe aufgenommen hat. Mit vielen Ideen, Ratschlägen und der ein oder anderen (längeren) Spontanvorlesung in seinem Büro konnte er mir oft weiterhelfen, wenn meine Gedanken zu zerstreut waren. Auch wenn ich meist meinen Weg von selbst gefunden habe, hat er mir oft genug die Richtung gewiesen und mir Orientierung verschafft. So, wie ich ihn als Chef und Mentor erlebt habe, werden auch zukünftige Doktoranden dankbar sein, von ihm zu lernen. Neben seiner fachlichen Betreuung unterstützte er mich auch in manchen persönlichen Themen. So konnte er mir mit seiner Einstellung und Art so manchen Schrecken nehmen, egal ob akademischer oder persönlicher Natur. Und für all die Hilfe in der Zeit der Promotion (und vermutlich noch mehr) möchte ich mich herzlichst bei ihm bedanken!
- *Prof. Dr. Jürgen Janek*, der als einer der Initiatoren für den Studiengang Materialwissenschaften an der JLU mein Studium überhaupt erst ermöglicht hat. Durch seine offene und interessierte Art hat er mich und viele Kommilitonen schon früh für die physikalische Chemie begeistern können. Auch in seiner Arbeitsgruppe wurde ich herzlich aufgenommen und konnte auf die umfangreiche Expertise zurückgreifen, die er im Laufe der Jahre aufgebaut hat. Dafür und auch für die vielen Einblicke in das breite Feld der Energiespeichertechnologie möchte ich mich bei ihm bedanken!
- *Dr. Angelika Polity*, die mich in ihre Sputtergruppe aufgenommen hat. Ich habe viele von ihr gelernt, was mir auch in Zukunft weiterhelfen wird, von Depositionsmethoden und deren Vor- und Nachteile bis hin zum Instandhalten und Überarbeiten von großtechnischen Anlagen. Vielen Dank für diese Gelegenheiten!
- *Prof. Dr. Peter Klar*, der ebenfalls einer der Initiatoren des Studiengangs Materialwissenschaften war, und der sich bereiterklärt hat, als Beisitzer in meiner Prüfungskommission zu fungieren.

II. Danksagung

- *Michele Bastianello*, den ich bereits in meinem Auslandssemester in Padua kennenlernen durfte und der mir dann quasi nach Deutschland gefolgt ist. Als Kollege konnte ich mich immer auf ihn verlassen, sei es bei fachlicher Unterstützung, wissenschaftlichen Diskussionen oder dem stellenweise auftretenden Gefluche. Nicht nur beruflich, auch privat hat er mir sehr geholfen, die Zeit eines vollständigen IT-Ausfalls, einer globalen Pandemie und diverser anderer Themen zu überstehen. Senza di te, Michele, il tempo non sarebbe stato così divertente. E per questo ti ringrazio di cuore!
- *Mario Zscherp*, den ich als Mentor in seiner Studieneinführungswoche begleitet habe, der sich später der Fachschaftsarbeit anschloss und wir so auch in Kontakt blieben, während er ebenfalls nach Padua ging für ein Auslandsaufenthalt. Nach seiner Rückkehr haben Michele, Mario und ich sowohl innerhalb der Uni, als auch im Privaten die Promotionszeit füreinander angenehmer gestalten können, sei es als Gesellschaft an widerspenstigen Geräten, auf der Jagd durch dunkle Krypten oder bei einer entspannten Brettspiel-Partie. Auch wenn du mir den Untergang der Ratten wohl nie verzeihen wirst, möchte ich mich für alles Weitere von Herzen bedanken!
- *Elisa Monte*, for all the perfect graphical illustrations, the cover images and the occasional tiramisù for lunch or dinner. The whole institute is lucky to have such a talented architect-gone-rogue for all the artistic imagery! Ti auguro tutto il meglio per il futuro!
- *Philip Klement*, für die fachlichen Gespräche, die häufigen Nachfragen und die konstante Bemühung, die ALD am Laufen zu halten trotz manchmal widriger Umstände!
- *Raffael Ruess, Joachim Sann und Felix Walther* für die umfangreichen Diskussionen meiner Messergebnisse und den Anstoß in die richtige Richtung, der manchmal fehlte. Insbesondere bei *Joachim Sann* möchte ich mich bedanken, der sich viel Zeit mit meinen Cer-Spektren genommen hat und mir in mehreren Stunden Techniken gezeigt hat, wie man das Beste aus diesen Daten herausholt!
- *Arbeitsgruppe Elm*, insbesondere *Julius Dinter* und *Marius Wasem*, die ich als Studenten während ihren Abschlussarbeiten betreuen durfte, und die durch ihre Arbeit einen nicht unerheblichen Anteil an dieser Dissertation haben! Für eure weitere Zukunft, akademisch wie privat, wünsche ich euch weiterhin alles Gute!

II. Danksagung

- Den technischen und administrativen Mitarbeitern des 1. Physikalischen Instituts, insbesondere *Martin Becker, Hans-Peter Jorde, Daniel Musaeus, Johann Rudel* und *Nathalie Weigand*, die das Institut auch in schwierigen Zeiten am Laufen gehalten haben und ohne die ein normaler Arbeitsalltag, sei es in organisatorischen Themen, IT-Fragen oder im Labor, einfach unmöglich wäre!
- Den technischen Mitarbeitern des Physikalisch-Chemischen Instituts, insbesondere *Harry Heidt, Ljerka Majdandzic* und *Boris Mogwitz*, die immer alles dafür getan haben, dass wir Doktoranden unsere Arbeit so schnell und reibungslos wie möglich erledigen konnten, und die bei scheinbar unlösbaren Problemen oft auf die besten Lösungsansätze kamen!
- Dem 1. Physikalischen Institut, für die vielen Veranstaltungen, für den Physikerfasching, der hoffentlich nicht der letzte war, die Unterhaltungen beim Mittagessen und die Unterstützung bei allen wissenschaftlichen und technischen Problemen. Insbesondere hervorheben möchte ich hier *Martin Becker, Sebastian Benz, Jan-Luca Dornseifer, Markus Sebastian Friedrich, Mario Gies, Fynn Kunze, Patrick Uredat* und *Marcel Weinhold*.
- AG Janek, insbesondere *Till Fuchs, Hannah Hartmann, Simon Kunz, Valerie Mohni, Till Ortmann* und *Svenja Katharina Otto*, die den Alltag im Labor und der Küche aufgelockert haben. Außerdem *Dominik Rau*, mit dem ich nicht nur den Start meiner Doktorandenzeit, sondern anfänglich auch mein Thema geteilt habe. Und auch wenn wir zwischenzeitlich sehr obskure Ideen hatten, hat sich die Wissenschaft doch durchsetzen können!
- Meinen Kommilitonen während dem Studium, insbesondere *Markus Sebastian Friedrich, Pascal Henkel* und *Woldemar Niedenthal*, mit denen ich seit nunmehr über 10 Jahren einen ähnlichen Weg beschreite, auf dem wir uns gegenseitig unterstützt haben, und wir uns trotz der unterschiedlichen Abzweige doch immer wieder zusammengefunden haben. Und dass wir auch in Zukunft die Möglichkeit dazu finden, egal wo es uns hin verschlägt.
- Meiner Handballmannschaft, die glorreiche HSG Linden III, die nach einer fast perfekten Saison in einem Derbysieg den Aufstieg in die nächste Spielklasse sichern konnte! Der Sport, die geistige Ablenkung und nicht zuletzt die Gesellschaft aller Mitspieler haben sehr dazu beigetragen, die Abschlussphase der Promotion zu erleichtern.

II. Danksagung

- Meinen Freunden, insbesondere *Sarah Abel* und *Alexa Dani*, die beide die Freuden eines naturwissenschaftlichen Studiums teilen, und die in so manch dunklen Stunden mit Rat, Verständnis und der sinnbildlichen Ohrfeige zur Stelle waren, um mir wieder Kraft zu geben! Es ist immer schön zu wissen, dass man sich auf Freunde an seiner Seite verlassen kann!

Abschließend gilt ein Dank, den ich kaum in Worte fassen kann, an meine Familie. An meinen Opa, dessen Begeisterung für Technik und Baustoffe an mich weitergegeben wurde. An meine Oma, die beweist, dass 26 % vollkommen ausreichen, um volle Power geben zu können. An meine Tante und Onkel, für lange Gespräche und aufbauende Worte, und eine Begeisterung für Motorräder. An meinen Bruder, einen der wenigen Menschen, der viele meiner Leidenschaften teilt und mit dem ich mich oft und gut darüber austauschen konnte. Und zu guter Letzt, an meine Eltern. Für alles, was sie mir mit auf den Weg gegeben haben, für die Fähigkeit, aufzustehen, wenn ich am Boden liege, und für die beste Unterstützung in wirklich jeder Lebenslage, die man sich wünschen kann! Euch allen ist diese Arbeit gewidmet, denn ohne euch wäre sie nie zustande gekommen oder beendet worden!

III. Zusammenfassung

Die Weiterentwicklung von Lithium-Ionen-Batterien (LIB) und deren Materialien ist ein entscheidender Faktor für die Nutzung mobiler Elektronik. Während des Lade- und Entladevorgangs einer LIB kommt es jedoch zu Nebenreaktionen an Anode und Kathode. Auf Anodenseite sind diese Nebenreaktionen inzwischen weitreichend untersucht und können gezielt genutzt werden, um die Grenzflächeneigenschaften zu beeinflussen. Für Kathodenmaterialien (*engl. cathode active material*, CAM) sind diese unerwünschten Nebenreaktionen noch nicht vollumfänglich untersucht. Ein Dünnschichtmodellsystem auf entsprechendem Kathodenmaterial (Lithium-Nickel-Cobalt-Mangan-Oxid, kurz: NCM) ist daher notwendig, um eine genaue Analyse der Grenzflächenreaktionen durchzuführen. So lassen sich auch Optimierungen der Oberfläche, wie beispielsweise Schutzbeschichtungen, und deren Einfluss auf die Reaktionen an der Grenzfläche untersuchen.

In dieser Arbeit wurden Dünnschichtkathoden basierend auf dem Material $\text{LiNi}_{0,33}\text{Co}_{0,33}\text{Mn}_{0,33}\text{O}_2$ (kurz: NCM111) abgeschieden und mittels Atomlagenabscheidung (*engl. atomic layer deposition*, ALD) beschichtet. Ausgangspunkt der Abscheidung des Kathodenmaterials war eine Sol-Gel-basierte Lösung aus Metallnitraten in entsprechender Stöchiometrie, die mittels Rotationsbeschichtung (*engl. spin coating*) auf ein platinbeschichtetes Saphirsubstrat aufgebracht wurde. Die strukturelle Analyse der Dünnschichten nach der thermischen Behandlung bestätigte, dass es sich um NCM111 mit zufälliger kristalliner Orientierung handelt, vergleichbar zur kristallinen Orientierung in NCM111-Partikeln. Auch die elektrochemischen Untersuchungen zeigen, dass die hergestellten Dünnschichten in ihren elektrochemischen Daten qualitativ vergleichbar sind zu kommerziellen Kathodenmaterialien.

Oberflächenuntersuchungen an unbeschichteten Dünnschichtkathoden bestätigten die Korrosion der Übergangsmetalle aus dem Kathodenmaterial und die Degradation der Elektrolytbestandteile. Bei Al_2O_3 -beschichteten Dünnschichtkathoden konnte eine Fluorierung der Beschichtung nachgewiesen werden, welche die Oberfläche gegen weitere Korrosion passivierte, was vorherige thermodynamische Abschätzungen bestätigte. Zudem konnten Elektrolytzerfallsprodukte nachgewiesen werden, die die Leistung der Zelle verbessern.

III. Zusammenfassung

Ähnliche thermodynamische Abschätzungen wurden für CeO₂-beschichtete Dünnschichtkathoden durchgeführt. Oberflächenuntersuchungen mittels Röntgenphotoelektronenspektroskopie (*engl. X-ray photoelectron spectroscopy, XPS*) zeigten, dass die Beschichtung mit CeO₂ anfälliger ist gegenüber Korrosion durch HF und sich im Verlauf mehrerer Zyklen abbaut. Gemeinsam mit Daten, die aus der Impedanz-Analyse der Schichten gewonnen wurden, konnte zudem der Einfluss der Schutzschicht auf die ionische Leitfähigkeit des Gesamtsystems näher beleuchtet werden. So konnte eine Methodik entwickelt werden, mit der zukünftige Beschichtungsmaterialien systematisch untersucht werden können. Durch die Kombination aus struktureller Oberflächencharakterisierung und elektrochemischen Messmethoden ist eine sich gegenseitig ergänzende Analytik der Grenzflächenprozesse möglich. So können neuartige Beschichtungsmaterialien nach gleicher Methodik untersucht und auf ihre Einsatzfähigkeit in LIB getestet werden.

III. Abstract

The ongoing development of lithium ion batteries (LIB) and their materials is a decisive factor for the usage of mobile electronics. During charging and discharging however, side reactions at anode and cathode occur. At the anode, these side reactions have now been extensively studied and can be used to tailor the interfacial properties. For cathode active material (CAM) the undesirable side reactions are not yet intensively studied. A thin-film model system of the corresponding cathode material (lithium nickel cobalt manganese oxide, NCM) is therefore necessary to carry out precise analysis of interface reactions. In this way, optimization of the surface, such as protective coatings, and their influence on the interfacial reactions can be investigated.

In this work, thin-film cathodes based on the material $\text{LiNi}_{0,33}\text{Co}_{0,33}\text{Mn}_{0,33}\text{O}_2$ (NCM111) were deposited and subsequently coated using atomic layer deposition (ALD).

The starting point for the deposition was a sol-gel-based solution of metal nitrates with the right stoichiometry, which was deposited on a platinum-coated sapphire substrate via spin coating. Structural analysis of the thin films after thermal treatment confirmed the deposition of NCM111 with randomly oriented crystallites, comparable to particles of the same material. Electrochemical analyses further confirm that the thin film cathodes experience a qualitatively comparable behavior with commercially available cathode powder materials.

Surface measurements on uncoated thin-film cathodes confirmed corrosion of the transition metals in the cathode material and the degradation of electrolyte components. For the Al_2O_3 -coated cathode, a fluorination of the coating was detected which passivates the surface against further corrosion. This confirms previous thermodynamic calculations. Furthermore, electrolyte decomposition products that improve the performance of the cell were detected.

Similar thermodynamic calculations were conducted for CeO_2 -coated thin film cathodes. Surface studies using X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) showed that the CeO_2 coating is more susceptible to corrosion by HF and degrades over the course of several cycles. Together with data obtained from impedance analysis of the thin films, the influence of the protective coating on the ionic conductivity of the overall system could also be examined in more detail. In this way, a methodology was developed that helps to systematically examine future coating materials. The combination of structural surface analysis and electrochemical measurement techniques allows for a complementary analysis of the interface.

IV. Publikationen und Beiträge

Die im folgenden Abschnitt gelisteten Publikationen und Beiträge entstanden im Verlauf des Promotionsvorhabens zwischen 2018 und 2022:

- (1) Influence of NCM Particle Cracking on Kinetics of Lithium-Ion Batteries with Liquid or Solid Electrolyte

R. Ruess, S. Schweidler, **H. Hemmelmann**, G. Conforto, A. Bielefeld, D. Weber, M. Elm, J. Janek, *Journal of the Electrochemical Society* **2020**, 100532, 167(10)

- (2) Thin Film NCM Cathodes as Model Systems to Assess the Influence of Coating Layers on the Electrochemical Performance of Lithium Ion Batteries

H. Hemmelmann, J. K. Dinter, M. T. Elm, *Advanced Materials Interfaces* **2021**, 8, 2002074

- (3) Effect of Water Contamination on the Transition Metal Dissolution in Water-Enriched Electrolyte: A Mechanistic Insight into a New Type of Dissolution

J. Luchtefeld, **H. Hemmelmann**, S. Wachs, K. J. Mayrhofer, M. T. Elm, B. B. Berkes, *Journal of Physical Chemistry C* **2022**, 126, 17204-17211.

- (4) ALD-Atomic Layer Deposition Derived Zirconia Coatings on Ni-Rich Cathodes in Solid-State Batteries: Correlation Between Surface Constitution and Cycling Performance

D. Kitsche, Y. Tang, **H. Hemmelmann**, F. Walther, M. Bianchini, A. Kondrakov, J. Janek, T. Brezesinski, *Small Science*, **2022**, 3, 2200073.

- (5) Correlation between Surface Reactions and Electrochemical Performance of Al₂O₃- and CeO₂-Coated NCM Thin Film Cathodes

H. Hemmelmann, R. Ruess, P. Klement, J. Schörmann, S. Chatterjee, J. Sann, M. T. Elm, *Advanced Materials Interfaces* **2023**, 2202268

- (6) The Contribution of Electrolyte Decomposition Products and the Effect of Temperature on the Dissolution of Transition Metals from Cathode Materials

J. Luchtefeld, M.-Y. Lee, **H. Hemmelmann**, S. Wachs, K. J. Mayrhofer, M. T. Elm, B. B. Berkes, in Präparation.

IV. Publikationen und Beiträge

Im Zuge meiner Promotionszeit habe ich die gewonnen Erkenntnisse auf den folgenden externen Veranstaltungen präsentiert und mit einem internationalen Publikum diskutieren können:

- (1) 14.11. – 16.11.2018 Third Bunsen Colloquium on Solid-State Batteries, Frankfurt
Mitarbeit in der Organisation der Tagung + Teilnahme an der Postersession

- (2) 31.03. – 05.04.2019 Frühjahrstagung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft e.V.
(DPG) der Sektion Kondensierte Materie, Regensburg
Vortragstitel: „Deposition of thin films of lithium nickel cobalt manganese oxide (NCM)
cathode materials by using the sol-gel spin coating approach”

- (3) 11.12 – 12.12.2019 Bruker SPM Conference and Users Meeting, Berlin
Einführung in Neuerungen der Hard- und Software im Umgang mit
Rasterkraftmikroskopen und deren Erweiterungsmodulen

1 Einleitung

Die steigende Nachfrage nach immer effizienteren mobilen Energiespeichern ist in den vergangenen Jahren zunehmend gestiegen. Insbesondere die Lithium-Ionen-Batterie (LIB) steht dabei im Fokus, nicht zuletzt durch ihren verstärkten Einsatz im Automobilsektor^[1]. Die stetige Weiterentwicklung macht die LIB zu einem inzwischen sehr effizienten Energiespeicher, welcher die hohen Anforderungen verschiedenster Anwendungsgebiete erfüllen kann^[2]. Doch es gibt Bereiche innerhalb dieses Systems, die noch nicht vollständig untersucht und verstanden sind.

Während des Lade- und Entladevorgangs einer Batterie kommt es zu unerwünschten Nebenreaktionen an den Grenzflächen von Anode und Kathode zum Elektrolyten, beispielsweise Zersetzung des Aktivmaterials oder Ablagerung von polymerisierten organischen Bestandteilen des Elektrolyten. Auf der Anodenseite sind diese Reaktionen bereits eingehend untersucht worden, sodass sie inzwischen gezielt genutzt und beeinflusst werden können, um die Oberfläche des Anodenmaterials zu optimieren. Die Prozesse auf der Kathodenseite allerdings sind bisher vergleichsweise wenig verstanden. Die Schicht aus Zersetzungsprodukten, die sich auf der Oberfläche des (teilweise angegriffenen) Kathodenmaterials ablagert, beeinflusst die Leistungsfähigkeit des Kathodenmaterials im Zellverbund. Daher ist es essentiell, diese Nebenreaktionen besser zu verstehen, um die negativen Aspekte zu minimieren. Zudem machen die Kosten für das CAM annähernd 50% der Gesamtkosten einer modernen LIB aus^[3]. Es ist daher erforderlich, das Kathodenmaterial weiter zu optimieren, um leistungsfähigere und kosteneffizientere Systeme zu erhalten, weshalb genauere Untersuchungen benötigt werden. Da zumeist sphärische Partikel als Aktivmaterial genutzt werden, ist eine hochaufgelöste Oberflächenanalytik aufgrund der Topographie der Partikel schwierig.

Um Grenzflächenprozesse mit hoher Genauigkeit aufklären zu können, bedarf es eines zweidimensionalen Modellsystems des zu untersuchenden Materials. So kann die Sensitivität bestimmter Analysetechniken im oberflächennahen Bereich effektiv genutzt werden. Bei Elektrodenmaterialien im Bereich der LIB sind die Grenzflächeneigenschaften von besonderer Bedeutung, da die Eigenschaft der Grenzfläche direkt den Li-Ionen-Transport beeinflusst. Wird der Ein- und Ausbau von Li-Ionen während des Ladens und Entladens durch weniger leitfähige Ablagerungen an der Oberfläche des CAM erschwert, erhöht sich der Zellwiderstand^[4]. Dadurch, dass die in der LIB vorliegenden Materialien in den meisten Fällen nicht im thermodynamischen

Gleichgewicht vorliegen, kommt es zudem vermehrt zu Nebenreaktionen, die bei thermodynamisch stabilen Materialien nicht in diesem Ausmaß auftreten. Durch die elektrochemischen Prozesse verstärkt sich diese Instabilität weiter, sodass Oberflächenreaktionen nicht vermeidbar sind^[5]. Dünnschichtkathodenmodellsysteme sind daher notwendig, um diese Reaktionen aufzuklären und so Strategien entwickeln zu können, diese zu verhindern oder für die Optimierung des Systems nutzbar zu machen.

Im Rahmen dieser Dissertation wurde daher eine Methode zur Abscheidung von Kathodenmaterialien als zweidimensionales Dünnschichtmodellsystem entwickelt. Als Kathodenmaterial wurde hier NCM111 gewählt, da dieses von großem industriellem Interesse ist. Es kombiniert Vorteile der verschiedenen Übergangsmetalloxide im Bereich der Zyklenstabilität, der Kapazität und der strukturellen Stabilität. In der Literatur gibt es hierzu nur wenige Arbeiten, die kristalline und elektrochemisch zyklisierbare NCM-Dünnschichten herstellen konnten. Die Schwierigkeit besteht hierbei nicht nur in der regelmäßigen Abscheidung der Schicht, sondern auch darin, die passende Stöchiometrie zu erhalten, um eine Vergleichbarkeit mit entsprechendem pulverbasiertem Material gewährleisten zu können. Nur so kann von qualitativ ähnlichen Zyklisiereigenschaften und nicht zuletzt von ähnlichen Oberflächenreaktionen ausgegangen werden, die mithilfe der Dünnschichten näher aufgeklärt werden sollen. Diese Oberflächenreaktionen zu untersuchen und gegebenenfalls Strategien zu entwickeln, um die schädlichen Reaktionen zu unterbinden, ist ein wichtiges Ziel der Forschung.

Eine Strategie, um Nebenreaktionen zu minimieren oder gänzlich zu verhindern, ist das Aufbringen einer nanometerdünnen Schutzschicht, um so das Kathodenmaterial vor direktem Kontakt mit dem Elektrolyten zu schützen. Während anfänglich eine geringere Kapazität gegenüber nicht beschichtetem Material gemessen wird, zeigt sich in elektrochemischen Langzeitstudien, dass die Schutzbeschichtung das Material über längeren Zeitraum stabilisiert. Die dafür verantwortlichen Effekte sind in der Literatur viel diskutiert, allerdings nicht im Detail verstanden, da eine genaue Oberflächen- und Grenzflächenanalytik nur durch zweidimensionale Probenflächen in der nötigen Präzision möglich ist. Im Rahmen dieser Arbeit wurden am Beispiel einer bereits ausführlich untersuchten (Aluminiumoxid, Al_2O_3) sowie einer bisher noch wenig untersuchten Beschichtung (Ceroxid, CeO_2) die Reaktionsmechanismen an der Oberfläche aufgeklärt, die bisher nur theoretisch postuliert wurden. Dabei wurde Al_2O_3 als Material gewählt, da es hierzu in der Literatur bereits umfangreiche Ergebnisse mit partikelbasierten Kathodenmaterialien gibt. Diese können als Vergleich herangezogen werden, um die Analysemethodik zu verifizieren und die erhaltenen Ergebnisse auf Dünnschichtmodellkathoden mit bereits bekannten Ergebnissen zu Degradationsprodukten auf der Oberfläche von

Kathodenmaterial abzugleichen. CeO_2 unterdessen wird in der Literatur ebenfalls als Beschichtungsmaterial diskutiert, ist aber weit weniger gut untersucht und bietet so die Möglichkeit, die gewonnenen Erkenntnisse und Analyseverfahren auf ein unbekanntes System anzuwenden. Diese Ergebnisse können zukünftig helfen, Beschichtungsmaterialien gezielter auszuwählen und so die Kathodenoptimierung voranzubringen. Zudem bietet das Modellsystem eine einfache und kostengünstige Möglichkeit, für weitere Forschung im Bereich der Grenzflächenanalytik von Kathodenmaterialien das Potential von Oberflächenanalysemethoden voll auszuschöpfen.

Im folgenden Abschnitt werden zunächst Aufbau und Funktionsweise von Lithium-Ionen-Batterien mit dem Fokus auf dem Kathodenaktivmaterial und dessen Eigenschaften vorgestellt. Daraufgehend wird der Stand der Forschung zur Degradation auf Seiten der Kathode an der Grenzfläche zum Elektrolyten zusammengefasst. Anschließend wird die Beschichtung von Kathodenmaterialien als Strategie eingeführt, um die Stabilität gegenüber Degradation zu verbessern, wobei hier der Fokus auf die Atomlagenabscheidung (*engl. atomic layer deposition, ALD*) gelegt wird. Zum Abschluss des Abschnitts wird der aktuelle Stand der Literatur zu Dünnschichtkathodenmodellsystemen dargestellt, welche essentiell sind für Erkenntnisgewinne im Bereich der Grenzflächenprozesse und die als Basis für die durchgeführten Arbeiten dienen. Die durchgeführten Arbeiten haben zum Ziel, ein Modellsystem herzustellen und zu etablieren, welches dafür genutzt werden kann, Grenzflächenreaktionen auf Kathodenmaterialien zu untersuchen. Zusätzlich wird eine Methodik zur Analyse von beschichteten Kathodenmaterialien vorgestellt, um die Eignung eines Beschichtungsmaterials als solches testen und einordnen zu können.

2 Stand der Forschung

2.1 Grundlagen der Lithium-Ionen-Batterie (LIB)

Durch die stetig voranschreitende Technologisierung der Gesellschaft und den daraus resultierenden, steigenden Energiebedarf wird in immer mehr Sektoren eine verlässliche Quelle für elektrische Energie benötigt. Neben der Energieerzeugung, die in Zukunft möglichst umweltfreundlich und schadstofffrei erfolgen soll, ist die Speicherung der so gewonnenen Energie ein essentieller Faktor. Aus erneuerbaren Energiequellen gewonnener Strom kann auf diese Weise gespeichert werden, um zum Ausgleich von Spitzen im Stromnetz oder zu Zeiten, in denen erneuerbare Energien keinen oder nur wenig Strom produzieren, genutzt werden^[2]. Neben dieser stationären Energiespeicherung wächst der Bedarf an mobilen Energiespeichern durch die steigende Anzahl an mobilen Endgeräten und der Elektromobilität im Verkehrssektor immer stärker an^[1]. Batterien sind für diese Anwendungsgebiete das Mittel der Wahl, wobei hier zwischen der Primärbatterie und der wiederaufladbaren Sekundärbatterie unterschieden werden muss^[6]. Beide Typen der Batterie basieren auf der Forschung von Alessandro Volta, der um 1800 die erste wissenschaftlich erfasste und untersuchte Batterie konzipierte und so eine der ersten Stromquellen der Menschheit erschuf^[7].

Batterien besitzen alle einen ähnlichen Aufbau: zwei Elektroden mit Abstand zueinander, welche über einen äußeren Stromkreis elektrisch miteinander verbunden sind, getrennt durch einen Elektrolyt, der eine ionische Leitfähigkeit besitzt und idealerweise elektronisch isolierend ist. Typischerweise haben die Elektrodenmaterialien ein unterschiedliches elektrochemisches Potential, was in einer Spannung resultiert. Aus historischen Gründen wird hierbei die Elektrode, an welcher während des Entladevorgangs einer Zelle die Oxidation stattfindet, als Anode bezeichnet, während die Elektrode, an der die Reduktion stattfindet, als Kathode benannt wird. Durch Redoxreaktionen an Anode und Kathode lässt sich chemische in elektrische Energie umwandeln und, im Fall der Sekundärbatterie, elektrische Energie wieder in chemische. Um dies zu ermöglichen, sollten Elektronen und Ionen unabhängig voneinander transportiert werden können. Im Fall einer Batterie werden Ionen durch den elektronisch isolierenden Elektrolyten geleitet, während Elektronen über den äußeren Stromkreis transportiert werden, wo die Spannung von Verbrauchern abgegriffen werden kann^[6]. Im weiteren Verlauf dieser Arbeit wird der Fokus auf wiederaufladbare Sekundärbatterien gelegt, weshalb das Wort „Batterie“ synonym für diesen Typ von Batterie verwendet wird.

2 Stand der Forschung

Bekannte Typen von Sekundärbatterien basieren auf den Redoxpaaren Nickel-Cadmium, Nickel-Metallhydrid oder Natrium-Schwefel^[8–11]. Ein Durchbruch, der den heutigen Technologieaufstieg begünstigte, gelang der südkoreanischen Firma SONY im Jahr 1991 mit der Kommerzialisierung der Sekundär-Lithium-Ionen-Batterie (nachfolgend nur noch LIB) mit Lithium-Cobalt-Oxid (LiCoO_2 , LCO) als Kathodenmaterial und Graphit als Anodenmaterial.

Als Elektrolyt wurde eine Mischung bestehend aus Ethylencarbonat (EC) und Dimethylcarbonat (DMC), welche Lithiumhexafluorophosphat (LiPF_6) als Leitsalz enthielt, verwendet^[12,13]. Gegenüber den damals bereits in Produkten verwendeten Sekundärbatterien (z.B. Li/MoS_2) besaß die von SONY herausgebrachte LIB eine deutlich höhere Energiedichte und hatte bedeutende Vorteile im Bereich der Sicherheit. So bilden sich bei dem System Li/MoS_2 so genannte Li-Dendriten aus, verzweigte Strukturen metallischen Lithiums, welche während des Zyklisierens von der Anode durch den Elektrolyten zur Kathode wachsen und bei Kontakt Kurzschlüsse hervorrufen^[14]. Dieses Dendritenwachstum blieb bei der LIB von SONY aus. Durch Reaktionen der Anodenoberfläche mit dem Elektrolyten bildet sich eine schützende solide Zwischenschicht (engl. *solid electrolyte interface*, SEI) auf der Oberfläche der Graphitanode, bestehend aus den Zersetzungsprodukten der organischen Carbonate und dem Leitsalz LiPF_6 . Dadurch wird ein übermäßiges Wachstum von Li-Dendriten verhindert und die Oberfläche der Anode gegen unerwünschte Nebenreaktionen passiviert^[15]. Diese Kombination aus unterschiedlichen Materialien bildete den Grundstein für die moderne LIB-Forschung, wofür Stanley Whittingham, John B. Goodenough und Akira Yoshino für ihre maßgeblichen Beiträge auf diesem Gebiet 2019 den Nobelpreis in Chemie erhielten^[16].

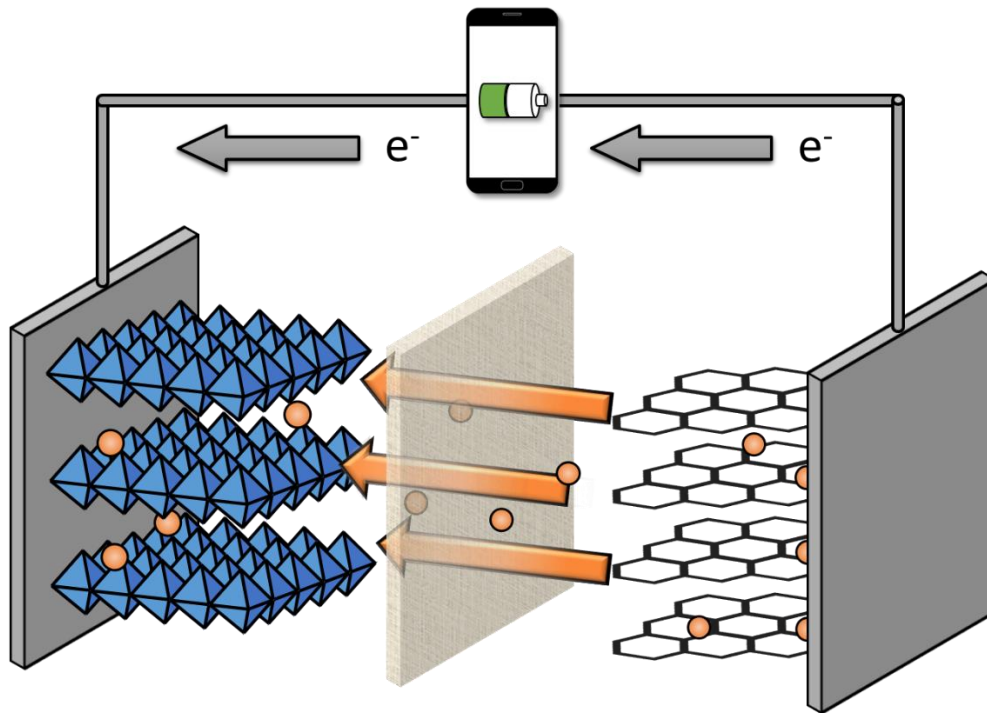
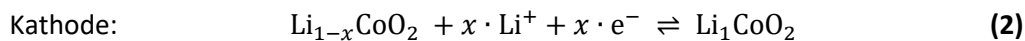
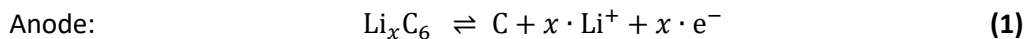


Abbildung 1: Schematische Darstellung einer Lithium-Ionen-Batterie. Während der Entladung werden Elektronen über die Stromableiter und den äußeren Stromkreis (grau) geleitet. Die Li-Ionen (orange) werden aus der Graphitanode (schwarze Hexagone, rechts) ausgebaut, durch einen elektrolytgetränkten Separator (transparent, mittig) geleitet und in das Kathodenmaterial (blaue Oktaeder, links) wieder eingebaut.

In Abbildung 1 ist der schematische Aufbau einer LIB mit LCO als Kathoden- und lithiiertem Graphit als Anodenmaterial dargestellt. Ein mit Elektrolyt getränkter, poröser Glasfaserseparator dient dazu, einen direkten Kontakt der beiden Elektroden und so einen Kurzschluss zu verhindern. Der Elektrolyt dient als Transportmedium für die Li-Ionen, blockt dabei allerdings den Elektronentransport. Auf Kathodenseite werden typischerweise CAM-Pulvermaterialien verwendet, die mit einem Binder und einem Leitadditiv vermischt und auf eine Aluminiumfolie aufgetragen werden. Das Leitadditiv verbessert die elektronische Leitfähigkeit des Komposits, während der Binder für die Haftung der Partikel untereinander sowie zum Stromableiter sorgt. Das als Anodenmaterial verwendete Graphit bietet den Vorteil, dass es im Vergleich zu alternativen Anodenmaterialien kostengünstig ist, eine hohe theoretische Kapazität aufweist, leicht lithiiert werden kann und eine ausreichend hohe elektronische Leitfähigkeit besitzt, sodass es keines Additivs bedarf^[17]. Zusätzlich ist die Volumenexpansion gering im Vergleich zu Alternativen wie beispielsweise Si, welches während des Lade-/Entladezyklus eine Volumenexpansion von bis zu 280% aufweist^[18,19].

Entscheidend für die Leistungsfähigkeit der Zelle ist die Mobilität der Ladungsträger innerhalb der Elektrodenmaterialien sowie im Elektrolyten. Anoden- und Kathodenmaterial müssen zum einen

über eine gute elektronische Leitfähigkeit verfügen, um Elektronen aus dem Material in den äußeren Stromkreis zu transportieren. Zum anderen benötigen sie auch eine gute ionische Leitfähigkeit, um Li^+ zur Oberfläche des Materials transportieren zu können^[20]. Nur so kann die volle Speicherkapazität des Materials optimal ausgenutzt werden. Die schichtartigen Strukturen des Graphits und des LCO sind ideal für die Interkalation (Einbau von Ionen in die Zwischenschicht ohne irreversible Veränderung der Struktur) und Deinterkalation (Ausbau von Ionen aus der Zwischenschicht ohne irreversible Veränderung der Struktur) von Li-Ionen. Das Phänomen der Interkalation und Deinterkalation wurde intensiv von Stanley Whittingham untersucht^[21,22] und später für die Lithium-Ionen-Akkumulatoren aufgegriffen^[12]. Während des Entladevorgangs werden Li-Ionen aus den Zwischenschichten der Graphitanode ausgebaut. Die Elektronen werden über den äußeren Stromkreis - und einen Verbraucher, wenn vorhanden – zur Kathode geleitet, während die Li-Ionen durch den Elektrolyten transportiert werden. An der LCO-Kathode werden die Li-Ionen in die Zwischenschicht zwischen den CoO_6 -Oktaedern eingebaut, während die Elektronen Co^{3+} zu Co^{2+} reduzieren (siehe Abbildung 1). Der Prozess verläuft entsprechend umgekehrt beim Aufladen der Zelle. Die ablaufenden Redoxreaktionen einer LCO/Graphit-Zelle sind somit:



Dabei ist die nach rechts ablaufende Reaktion jeweils die Entladung, nach links ablaufend die Ladung der Zelle. Wie in Gleichung (1) und (2) zu sehen ist, kommt es beim Entladen an der Graphitelektrode zu einer Oxidationsreaktion, weshalb diese Elektrode als „Anode“ bezeichnet wird. An der LCO-Elektrode findet eine Reduktionsreaktion statt, daher wird diese Elektrode als „Kathode“ bezeichnet. Während des Ladens werden die Prozesse umgekehrt, die Bezeichnungen der Materialien als „Kathodenmaterial“ und „Anodenmaterial“ bleiben allerdings aus historischen Gründen bestehen.^[23]

Theoretisch ist es möglich, das gesamte im LCO gespeicherte Li elektrochemisch zu nutzen. Um jedoch den strukturellen Zerfall des CAM zu verhindern, wird typischerweise nur die Hälfte des im LCO gespeicherten Li ausgebaut. Dadurch ergibt sich für eine Zelle mit LCO als Kathodenmaterial eine nutzbare spezifische Kapazität von ca. 140 mAh g^{-1} ^[24]. Bei der spezifischen Kapazität eines Materials handelt es sich um die Menge an gespeicherter Ladung innerhalb des Materials,

bezogen auf die Masse an Aktivmaterial (bei Dünnschichten auch normiert auf die Fläche, mAh cm⁻²).

Als Aktivmaterial wird jenes Material bezeichnet, welches am elektrochemischen Prozess beteiligt ist. Mithilfe der spezifischen Kapazität und der Masse an Aktivmaterial lässt sich die Kapazität der Zelle bestimmen und darüber wiederum der Lade-/Entladestrom. Dieser wird häufig in so genannten C-Raten angegeben. 1 C entspricht dabei dem Strom, der benötigt wird, um eine Zelle innerhalb einer Stunde vollständig zu laden bzw. zu entladen. 0,5 C entspricht demnach dem Strom, der benötigt wird, um eine Zelle in 2 Stunden vollständig zu laden/entladen^[25]. Höhere C-Raten, und damit kürzere Ladezeiten, sind insbesondere in der Elektromobilität gewünscht, sorgen jedoch langfristig für eine schnellere Degradation des Materials und verringern so die Lebensdauer der LIB. Um die maximale Stabilität bei maximaler Ausnutzung des Materials zu gewährleisten, werden Zellen mit LCO als CAM typischerweise im Bereich zwischen 3,0 und 4,2 V vs. Li/Li⁺ zyklisiert^[26]. Das Kathodenmaterial kann zudem weiter optimiert werden, beispielsweise durch Substitution von Co^[27]. Dies wird im folgenden Abschnitt näher diskutiert.

2.2 Kathodenaktivmaterial (CAM) in LIBs

Die von SONY entwickelte LIB verwendete das Schichtoxid LCO als Kathodenmaterial^[12], auf welche sich zunächst die weitere Entwicklung fokussierte. Während LCO eine theoretische Kapazität von 280 mAh g^{-1} besitzt, lassen sich nur 50 % des gespeicherten Li in der Struktur ein- und ausbauen, ohne irreversible strukturelle Veränderungen herbeizuführen. Dadurch ergibt sich eine maximal nutzbare Kapazität von 140 mAh g^{-1} ^[24]. Fällt der Li-Gehalt innerhalb der Struktur unter 50%, bilden sich nicht-reversible, elektrochemisch inaktive Phasen von Cobaltoxid und es kommt zu Gasentwicklung durch die Phasenumwandlung des CAM^[28–30]. Zudem kommt es an der Grenzfläche zwischen Kathode und Elektrolyt zu ungewollten Nebenreaktionen. Diese Reaktionen degradieren zum einen das Kathodenmaterial an der Oberfläche, zum anderen werden die erhaltenen Degradationsprodukte als feste Zwischenschicht auf der Kathode abgeschieden. Dies erhöht den Ladungstransferwiderstand und hindert den ionischen Transport von und zum Kathodenmaterial^[31,32]. Eine Möglichkeit, das Kathodenmaterial strukturell und gegen Korrosion zu stabilisieren, ist die Substitution von Cobalt mit anderen Elementen, beispielsweise Mangan. Dazu ist Cobalt als Rohstoff teuer und sowohl für den Mensch als auch die Umwelt schädlich, was die Abbaubedingungen erschwert^[33–35]. Daher begannen bereits in den 1990er Jahren Bestrebungen, Co durch andere Übergangsmetalle (*engl. transition metals*, TM) zu substituieren. Moderne LIB verwenden lithiierte Übergangsmetalloxide der allgemeinen Strukturformel LiTMO_2 als Aktivmaterial auf Kathodenseite, wobei typischerweise Übergangsmetalle wie Nickel, Cobalt oder Mangan in unterschiedlicher Zusammensetzung verwendet werden^[20,36]. Die Summenformel für diese Mischformen lautet $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$, kurz auch NCM oder NMC, wobei $x = 1 - y - z$ gilt. Sind die Verhältnisse aller drei Übergangsmetalle gleich, wird die Verbindung mit NCM111 bezeichnet, während die Verbindung der Zusammensetzung $\text{LiNi}_{0,6}\text{Co}_{0,2}\text{Mn}_{0,2}\text{O}_2$ üblicherweise mit NCM622 abgekürzt wird. Die Nomenklatur ergibt sich also aus dem stöchiometrischen Verhältnis der Übergangsmetalloxide. Die unterschiedlichen Zusammensetzungen dieser Materialklasse basieren alle auf der zuvor bereits erwähnten Schichtstruktur von LCO, welches eine $\alpha\text{-NaFeO}_2$ -Struktur ausbildet (Raumgruppe R-3m, siehe Abbildung 2)^[37].

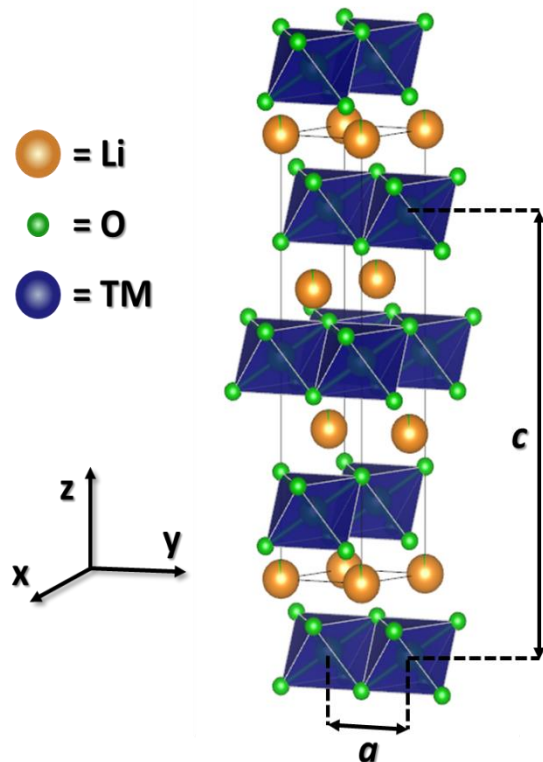


Abbildung 2: Schematische Darstellung der Einheitszelle von NCM in der α NaFeO₂-Struktur. Li⁺-Ionen in orange, O²⁻-Ionen in grün und Übergangsmetall-Ionen sowie die Übergangsmetall-Sauerstoff-Oktaeder in blau^[37].

Die Übergangsmetall- bzw. Lithiumionen besetzen dabei die 3a bzw. 3b Wyckoff-Positionen innerhalb der Oktaederlücken, die sich zwischen den Sauerstoffionen (3c Wyckoff-Position) ausbilden^[20]. Durch die Kantenverknüpfung der Metalloxid-Oktaeder ist der Li-Transport innerhalb der Zwischenschicht zwischen den Übergangsmetalloxid-Schichten begünstigt gegenüber dem Transport orthogonal zu den Schichten. Die so ausgebildete Schichtstruktur erleichtert die Interkalation und Deinterkalation von Li-Ionen in die Zwischenschicht während des Lade-/Entladeprozesses^[38,39]. Lithium-Nickel-Oxid (LiNiO₂, LNO) ist ein weiterer Vertreter der Schichtoxide, in dem Co vollständig durch Ni ersetzt wurde. LNO besitzt eine nutzbare Kapazität von 220 mAh g⁻¹, was es als potentiell Kathodenmaterial sehr attraktiv macht gegenüber LCO^[40].

Diese hohe Kapazität lässt sich erreichen, da 80 % des gespeicherten Li aus der Struktur ausgebaut werden können. Nickel ist als Rohstoff zudem billiger als Cobalt. Das Einbringen von Ni in die Struktur verringert jedoch die thermische und strukturelle Stabilität des Materials^[41]. Dazu kann es während der elektrochemischen Lade- und Entladevorgänge zu Kationenvermischungen innerhalb der Struktur kommen. Aufgrund des ähnlichen ionischen Radius von Ni²⁺ (0,69 Å) und Li⁺ (0,76 Å)^[42] besetzen Ni-Ionen die Li-Plätze im Gitter, was die Li-Ionen-Leitfähigkeit des Kathodenmaterials verringert und verhindert, dass Li⁺ wieder in die Struktur eingebaut werden kann^[43,44]. Um die Stabilität des Materials zu erhöhen, kann zusätzlich Mangan eingebaut werden. Typischerweise liegt es in der Struktur als Mn⁴⁺ vor. Dadurch wird thermisch induzierte Degradation verhindert und die Schichtstruktur stabilisiert. Allerdings ist Mn⁴⁺ in diesem Fall nicht am elektrochemischen Prozess beteiligt und hat keinen positiven Einfluss auf die elektrochemische Kapazität des Materials^[45,46].

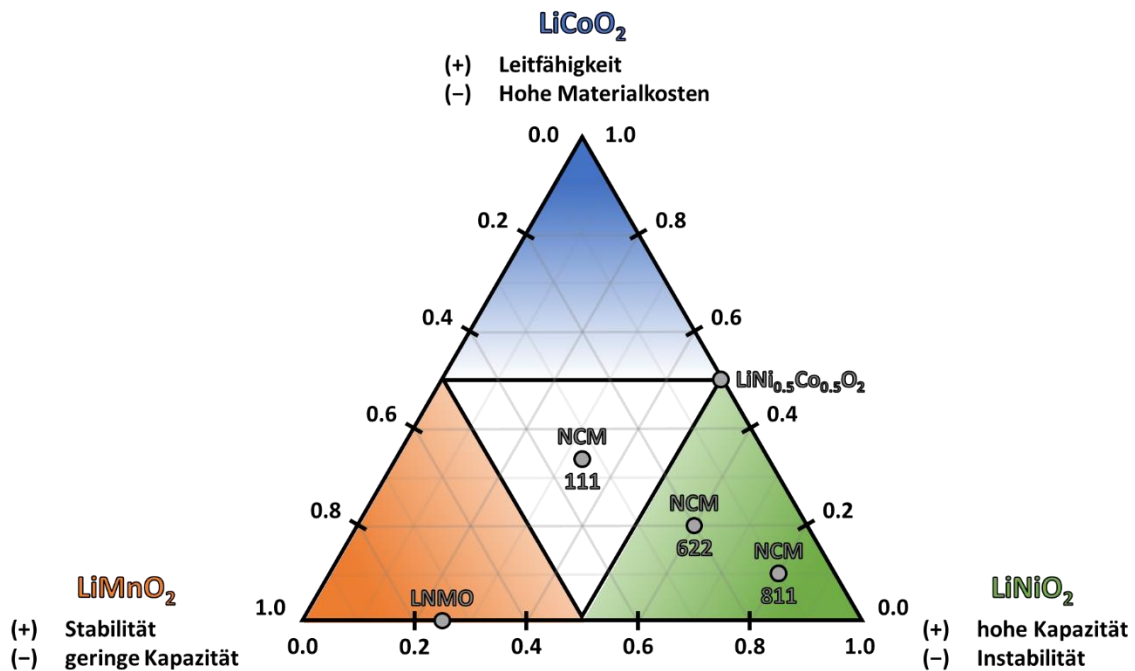


Abbildung 3: Ternäres Phasendiagramm zur Darstellung der Zusammensetzung von NCM in unterschiedlicher Stöchiometrie sowie des Einflusses der einzelnen Bestandteile auf die Eigenschaften des resultierenden Kathodenmaterials.

Eine Kombination der Substituenten ermöglicht es, die Eigenschaften des Materials an den gewünschten Verwendungszweck anzupassen (siehe Abbildung 3). Für kostengünstigere Anwendungen werden beispielsweise Kombinationen aus Ni und Mn als Übergangsmetall in der Struktur, wie $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ (LNMO), untersucht^[47,48]. NCM111, welches in gleichen Teilen Ni, Co und Mn zufällig verteilt in der Übergangsmetalloxid-Schicht aufweist, besitzt eine Kapazität von 160 mAh g^{-1} und ist dabei ähnlich stabil wie LCO^[36]. Es bietet somit einen guten Kompromiss aus allen Vorteilen und gleicht viele der Nachteile der einzelnen Bestandteile aus. Auch Al-haltige Verbindungen ($\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$, NCA) werden untersucht und beispielsweise in Fahrzeugen der Marke *Tesla* verwendet^[49,50]. Insbesondere der Anspruch der Elektromobilität treibt die Entwicklung von Kathodenmaterialien mit immer höherem Ni-Anteil voran, beispielsweise NCM622 oder NCM811. Auch wird die Anwendung von LNO diskutiert, welches vor schädlichen Umwelteinflüssen durch eine Schutzbeschichtungen (z.B. LIPON) geschützt werden soll. Die Kombination aus guter Leistungsfähigkeit und Stabilität, die sich je nach Anwendungsgebiet anpassen lässt, ermöglicht so den Einsatz in unterschiedlichen Bereichen.

In kommerziellen Anwendungen in Verbindung mit flüssigen Elektrolyten werden hauptsächlich Kathodenmaterialien in Pulverform verwendet. Dabei agglomerieren Primärpartikel des Materials von der Größe einiger hundert Nanometer zu so genannten Sekundärpartikeln, welche im μm -Größenbereich liegen. Durch die Porosität der Partikel kann der Elektrolyt eine größere

Oberfläche des Materials benetzen und ermöglicht so einen schnelleren Li-Transfer des gesamten Sekundärpartikels. Während des Ein- und Ausbaus von Li-Ionen dehnt sich die Struktur des NCM aus und zieht sich wieder zusammen, weshalb die Sekundärpartikel mit steigender Zyklenzahl nach und nach zerfallen^[51,52]. Dieses Phänomen der Atmung des Materials erschwert den Einsatz dieser Sekundärpartikel in Festkörperelektrolytbatterien. Bereits nach dem ersten Zyklus kommt es zu Kontaktverlust zwischen Kathodenmaterial und Elektrolyt, was die Leistungsfähigkeit der Zelle massiv beeinträchtigt. Hohe Drücke müssen appliziert werden, um den Kontakt aufrecht zu erhalten, was wiederum für die Anwendung später eine technische Herausforderung darstellt^[53]. NCM-Einzelpartikel rücken daher in den Fokus der Forschung. Die Atmung des Materials ist weniger stark ausgeprägt, zudem können sie, anders als Sekundärpartikeln, nicht in sich zerfallen, weshalb der Kontaktverlust geringer ausfällt und der Kontakt zum Festelektrolyten besser bestehen bleibt^[51].

Gerade aufgrund der hohen Kosten des Kathodenmaterials und dessen steigender Bedeutung für die moderne Gesellschaft ist es wichtig, das Material so optimal wie möglich zu nutzen^[54]. Dafür ist ein gutes Verständnis aller Prozesse notwendig. Dennoch sind viele fundamentalen Prozesse im Material und auf dessen Oberfläche noch nicht genau untersucht. Burkhardt *et al.* haben damit begonnen, die Transportprozesse innerhalb der Sekundärpartikel aufzuklären, indem sie elektrochemische Untersuchungen an einzelnen dieser Sekundärpartikel durchführten^[31]. Die Untersuchungen zeigten, dass die ionische Leitung innerhalb der Sekundärpartikel hauptsächlich entlang der Partikeloberfläche verläuft, während Elektronen maßgeblich durch das Partikelinnere transportiert werden.

Degradationsreaktionen gehören zu diesen Prozessen, die erst in den letzten Jahren deutlicher in den Fokus der Forschung gerückt sind. Da die Oberflächen von sphärischen Partikel schwer zu untersuchen sind, war es bisher schwierig, genaue Aussagen über die stattfindenden Prozesse treffen zu können. Im folgenden Abschnitt wird ein Überblick über den aktuellen Stand der Forschung auf diesem Gebiet gegeben.

2.3 Degradation von Kathodenmaterialien

Wie in Abschnitt 2.2 bereits beschrieben, ist eine Untersuchung der Oberfläche von Kathodenmaterial bei dreidimensionalen Partikeln herausfordernd. Dennoch ist es wichtig für die weitere Verbesserung dieser Materialien, so viel Aufklärung zu betreiben wie möglich. Dies ist insbesondere zur Aufklärung von an der Grenzfläche zwischen Elektrolyt und Elektrode stattfindenden Nebenreaktionen entscheidend. Auf diese Nebenreaktionen und Degradationsphänomene wird im kommenden Abschnitt genauer eingegangen.

Das System der LIB ist, sowohl im Ruhezustand als auch unter Operationsbedingungen, im thermodynamischen Ungleichgewicht. Da die elektrochemischen Vorgänge außerhalb des Stabilitätsfensters der Elektrolytkomponenten stattfinden, kommt es an den Elektroden durch Elektronenübertrag zu Reduktionsreaktionen. Dadurch treten an Anode, Kathode und im Elektrolyten Nebenreaktionen mit den Bestandteilen der anderen Bauteile auf, die teilweise gewollt und untersucht, teilweise ungewollt und noch nicht näher aufgeklärt sind^[15,55–59]. Einige der Nebenreaktionen führen zu unterschiedlichen Arten der Degradation der LIB bzw. ihrer Komponenten. Diese Degradationsreaktionen haben zwei hauptsächliche Auswirkungen auf die Funktionsfähigkeit der Zelle:

1. Verlust der Kapazität, beispielsweise durch Materialermüdung, Korrosion, Verlust von elektrochemisch aktivem Li.
2. Anstieg des Zellwiderstandes, beispielsweise durch Kontaktabbruch, Ausbildung von blockenden Zwischenschichten, Elektrolytzerfall.

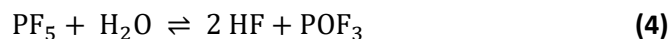
Auf Anodenseite sind diese Nebenreaktionen bereits erforscht und werden inzwischen gezielt verwendet, um die Langlebigkeit des Anodenmaterials zu verbessern und es gegen Degradation zu schützen^[55,60,61]. Die organischen Bestandteile des Elektrolyten polymerisieren und bilden eine solide Zwischenschicht auf der Elektrode. Es zeigte sich, dass das Wachstum der SEI durch die Einstellung der Parameter (C-Rate, Entladeschlussspannung, Temperatur) während des ersten Lade-/Entladevorgangs beeinflusst werden kann. Die so entstandene SEI ist schlecht elektronenleitend, leitet dafür aber Li-Ionen. Nach der anfänglichen Ausbildung der Schicht verhindert diese somit die weitere Degradation des Elektrolyten auf Anodenseite und dadurch das weitere Wachstum der SEI, welche so meist eine Dicke von 20 - 30 nm ausbildet^[55,62].

2 Stand der Forschung

Auf Seiten der Kathode bildet sich ebenfalls eine SEI aus, auch feste Kathodenzwischenschicht (*engl. cathode electrolyte interface*, CEI) genannt. Diese ist mit < 20 nm üblicherweise dünner als auf Anodenseite^[63]. Die CEI setzt sich zusammen aus Produkten der Zersetzungsreaktionen der organischen Bestandteile des Elektrolyten (Alkylcarbonate), Reaktionsprodukten des Leitsalzes ($\text{Li}_x\text{PO}_y\text{F}_z$), Lithiumcarbonat (Li_2CO_3) und Korrosionsprodukten der aus der Oberfläche des CAM gelösten Metalle^[64–66]. Rinkel *et al.* haben durch *in situ* Messungen herausgefunden, dass die Oxidation der im Elektrolyten verwendeten Carbonate maßgeblich auf chemische und nicht elektrochemische Mechanismen zurückzuführen ist^[67]. Die Oxidation der Elektrolytbestandteile wird begünstigt durch die Freisetzung reaktiver Sauerstoffspezies während der Umbildung der kristallinen Struktur des Kathodenmaterials im Zuge der Lade- und Entladeprozesse^[68,69]. Zur Korrosion der Kathode kommt es durch den Angriff von im Elektrolyten gebildeter Flusssäure (HF). Diese entsteht, wenn das im Elektrolyten gelöste Leitsalz LiPF_6 mit Restfeuchtigkeit innerhalb der LIB reagiert. Der in der Literatur vorgeschlagene Reaktionsmechanismus beginnt mit der Zersetzung von LiPF_6 ^[70–72]:



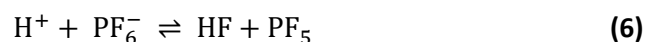
Unter Standardbedingungen würde diese Reaktion nicht ablaufen, die Lösung des Leitsalz in der EC/DMC-Lösung verschiebt das Gleichgewicht der Reaktion allerdings auf die Seite der Produkte. Das so gebildete Phosphorpentafluorid reagiert mit Restfeuchtigkeit innerhalb der LIB und bildet HF:



Das so gebildete HF kann Li-Ionen an den Elektroden abfangen und so weiteres, elektrochemisch inaktives LiF bilden:



So wird Li aus dem elektrochemischen Kreislauf entfernt. Hinzu kommt, dass das freie Proton mit dem PF_6^- -Anion reagiert und so erneut HF und Phosphorpentafluorid bildet:



Zudem löst die gebildete Flusssäure nicht nur Li-Ionen, sondern auch Übergangsmetalle aus dem Kathodenmaterial. Die gebildeten Übergangsmetallfluoride scheiden sich als Teil der SEI und CEI auf Anode und Kathode ab und behindern den Transport von Li-Ionen im System^[73,74]. Ein Verlust an Übergangsmetallen im Kristallsystem des CAM sorgt zusätzlich für Kapazitätsverlust und eine strukturelle Umbildung.

Durch den irreversiblen Verlust von Li-Ionen wandeln sich die Schichtoxide des Kathodenmaterials mit guter ionischer Leitfähigkeit zu schlecht Li-Ionenleitenden Kochsalzstrukturen um^[75–77]. Die zuvor diskutierten Degradationsprozesse auf Kathodenseite sind in Abbildung 4 schematisch dargestellt.

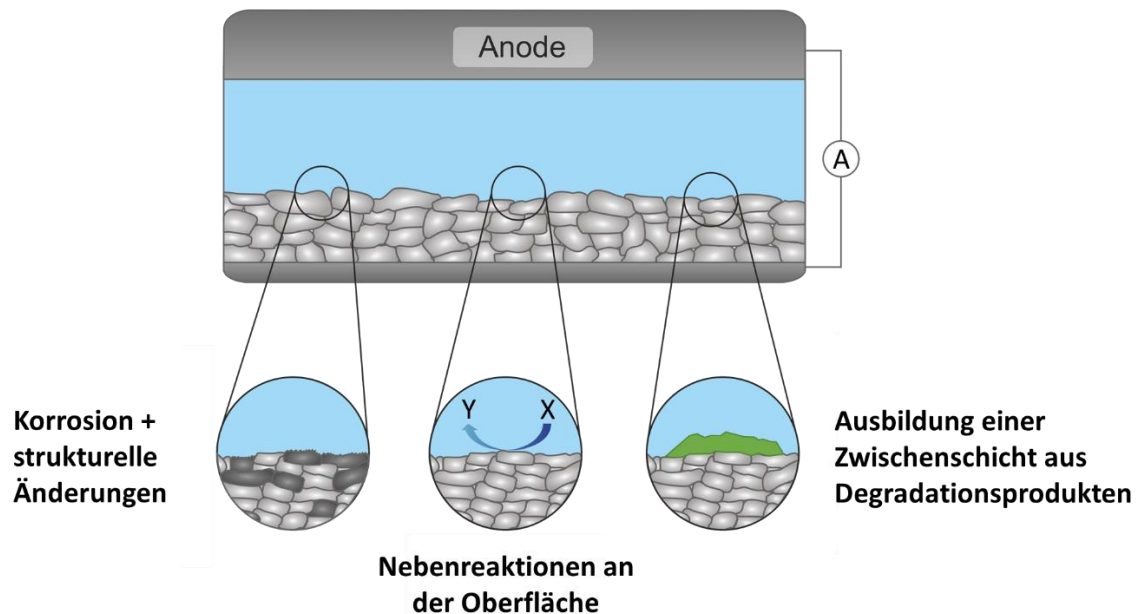


Abbildung 4: Schematische Darstellung der Degradationsprozesse auf der Oberfläche des Kathodenmaterials in einer LIB nach wiederholtem Laden und Entladen der Zelle.

Es gibt unterschiedliche Ansätze, wie diese Degradationsprozesse minimiert oder verhindert werden können. Neben der Dotierung des Kathodenmaterials mit Fremdatomen und der Zugabe von Additiven in den Elektrolyten^[27,78,79] ist die Beschichtung des CAM eine inzwischen etablierte Methode zur Stabilisierung gegen Degradationsphänomene. Auf diese Methodik wird im folgenden Abschnitt näher eingegangen.

2.4 Schutzbeschichtung von Kathoden

Um die Degradation des Kathodenmaterials zu verhindern, kann das CAM mit einer Schutzschicht bedeckt werden. Diese Schutzschicht verhindert den direkten Kontakt zwischen Elektrolyt und Elektrodenmaterial. Dadurch werden Korrosionsreaktionen verhindert, die zu einem Abfall der Kapazität der Kathode über längeren Zeitraum führen^[80–82]. Zudem wird diskutiert, dass durch die künstliche Zwischenschicht Abbaureaktionen der Elektrolytbestandteile verhindert werden. Durch den zumeist elektronisch isolierenden Charakter des Schutzschichtmaterials wird der Elektronentransfer gehemmt, was Redoxreaktionen der organischen Bestandteilen verhindert^[83]. Nachteil dieser Methode ist, dass die Kapazität in den ersten Zyklen zunächst geringer ist gegenüber nicht beschichtetem Material, da die zusätzliche Zwischenschicht den Ladungstransferwiderstand erhöht^[84–86]. Langfristig jedoch stabilisiert die Beschichtung die Zyklenstabilität des Kathodenmaterials^[87].

In Forschung und Industrie gibt es unterschiedliche Verfahren, die Kathodenmaterialien zu beschichten. Die Präkursoren können durch verschiedene Verfahren (z.B. Vermischen in der Kugelmühle, Solvothermalsynthese) auf der Oberfläche des Materials deponiert werden^[88–90]. In einem anschließenden Kalzinierungsschritt reagieren die Präkursoren zum finalen Beschichtungsmaterial weiter. Mittels nasschemischer Verfahren lassen sich die Beschichtungen auch direkt und ohne weiteren Produktionsschritt auf dem Material abscheiden. Dazu werden die CAM-Partikel in Lösung dispergiert. Anschließend werden eine oder mehrere Reaktanten zugegeben und, nach Beendigung der Reaktion, die beschichteten Partikel aus dem Lösungsmittel gefiltert und getrocknet. Bei den nasschemischen Beschichtungen besteht die Gefahr, dass es zu ungewollten Reaktionen der hochreaktiven CAM-Partikel mit dem Lösungsmittel kommt^[91].

Eine vielversprechende Methode ist die Beschichtung mittels Atomlagenabscheidung. Der ALD-Prozess ist eine chemische Gasphasenabscheidung (*engl. chemical vapor deposition, CVD*), bei der durch kontrollierte Reaktionsbedingungen Atomlage für Atomlage auf ein Substratmaterial aufgebracht wird. Um diese kontrollierten Bedingungen zu ermöglichen, findet die Beschichtung in einem unter Vakuum stehenden Reaktor statt. Die Reaktanten sind hochreaktive Verbindungen, weshalb es entscheidend ist, dass keine ungewollten Substanzen in der Reaktionskammer vorkommen. Daher wird die Kammer vor dem entsprechenden Reaktionsschritt mit einem Inertgas gespült, um Restbestände anderer Substanzen zu entfernen.

Die Oberflächenchemie des Materials ist von entscheidender Bedeutung für den Depositionsprozess. Die Oberfläche von oxidischen Materialien beispielsweise ist durch OH-Gruppen terminiert. Werden Reaktanten wie Trimethylaluminium (TMA) verwendet, die eine hohe Affinität zu dieser Hydroxidgruppe aufweisen, kommt es zu einer spontanen Reaktion, sobald sich TMA in Oberflächennähe befindet^[92]. Dieser Prozess wird im weiteren Verlauf noch einmal genauer beleuchtet, da er entscheidend für diese Arbeit ist.

Um den Beschichtungsprozess zu beginnen, wird das zu beschichtende Substrat in die Reaktionskammer transferiert und aufgeheizt. Die Temperatur des Substrates ist wichtig für den Beschichtungsprozess. Ist sie zu niedrig, kondensiert der Reaktant auf der Oberfläche und es kann zu Inselbildung beim Schichtwachstum kommen. Eine temperaturbedingte Verminderung der Reaktivität kann ebenfalls eine Folge sein. Bei zu hohen Temperaturen kann es zu unkontrollierter Zersetzung der Reaktanten oder Desorption von der Oberfläche kommen. Innerhalb des optimalen Temperaturfensters findet die Reaktion zwischen Reaktant und Oberfläche wie gewollt statt (siehe Abbildung 5)^[93].

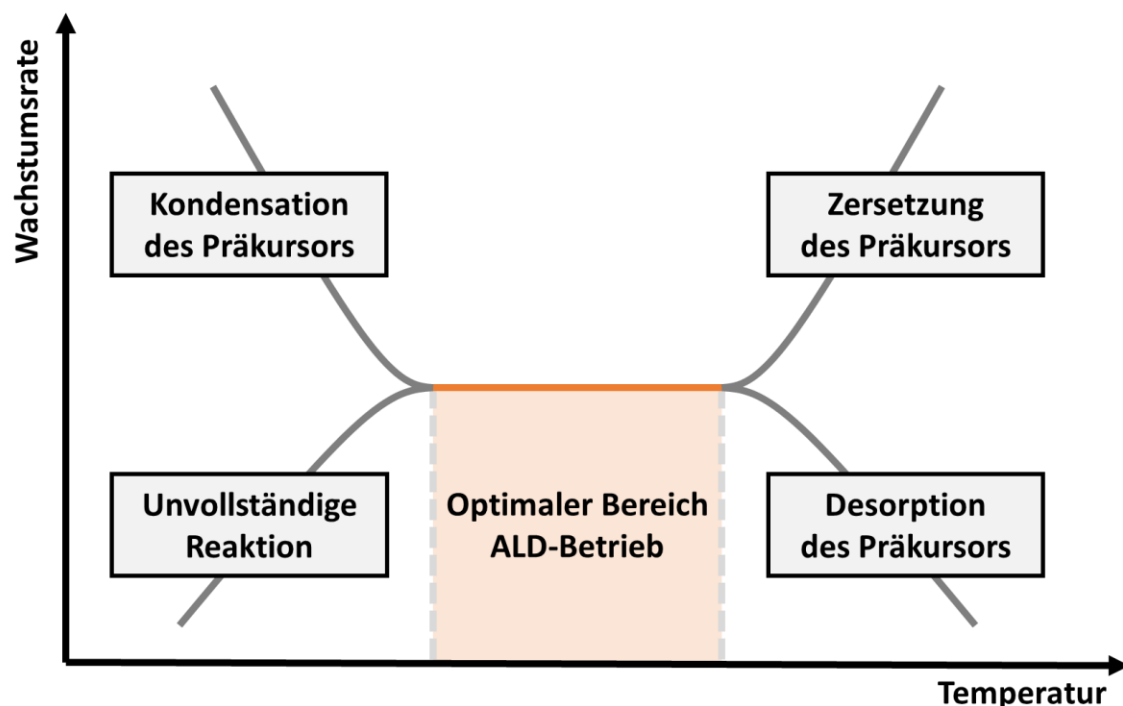


Abbildung 5: Schematische Darstellung zur Findung der passenden ALD-Wachstumsparameter für ein unbekanntes Materialsystem am Beispiel der Substrattemperatur (erstellt nach ^[93]).

Werden Trimethylaluminium (TMA) und Wasser (H_2O) verwendet, um Aluminiumoxid (Al_2O_3) auf dem Substrat abzuscheiden, kommt es im ersten Schritt des Prozesses, nach dem Einlassen des TMA in die Reaktionskammer, zu einer Austauschreaktion. Während eine der Methylgruppen des

TMA das Wasserstoff der OH-Oberflächenterminierung aufnimmt und so Methan bildet, bindet der TMA-Rest über das Aluminiumatom an den Oberflächensauerstoff. Durch die Einstellung der Pulsdauer des TMA-Pulses kann die optimale Zeit bestimmt werden, bis die gesamte Oberfläche mit TMA-Resten bedeckt ist. Eine höhere Pulsdauer würde zur Verschwendung von TMA führen, weshalb die Pulsdauer entsprechend ressourcenschonend gewählt werden sollte. Nach diesem Schritt folgt ein Reinigungsschritt, bei dem überschüssiges TMA und Methan mittels Inertgases (typischerweise N_2 oder Ar) aus der Reaktionskammer gespült werden. Sind alle Rückstände beseitigt, wird der zweite Reaktant, in diesem Fall H_2O , in die Kammer geleitet. Es kommt zu weiteren Substitutionsreaktionen mit den Methylgruppen des TMA-Restes. Nachdem die verbliebenen Methylgruppen alle zu Methan reagiert sind, hat sich eine neue Sauerstofflage ausgebildet. Auch nach diesem Schritt wird der Reaktor durch einen Inertgaspuls gereinigt, um verbleibendes H_2O und Methan zu beseitigen. Da sich nun wieder OH-terminierte Gruppen an der Oberfläche befinden, beginnt der Prozess von Neuem, falls gewünscht^[92,93]. So lässt sich Atomlage für Atomlage definiert abscheiden (Abbildung 6).

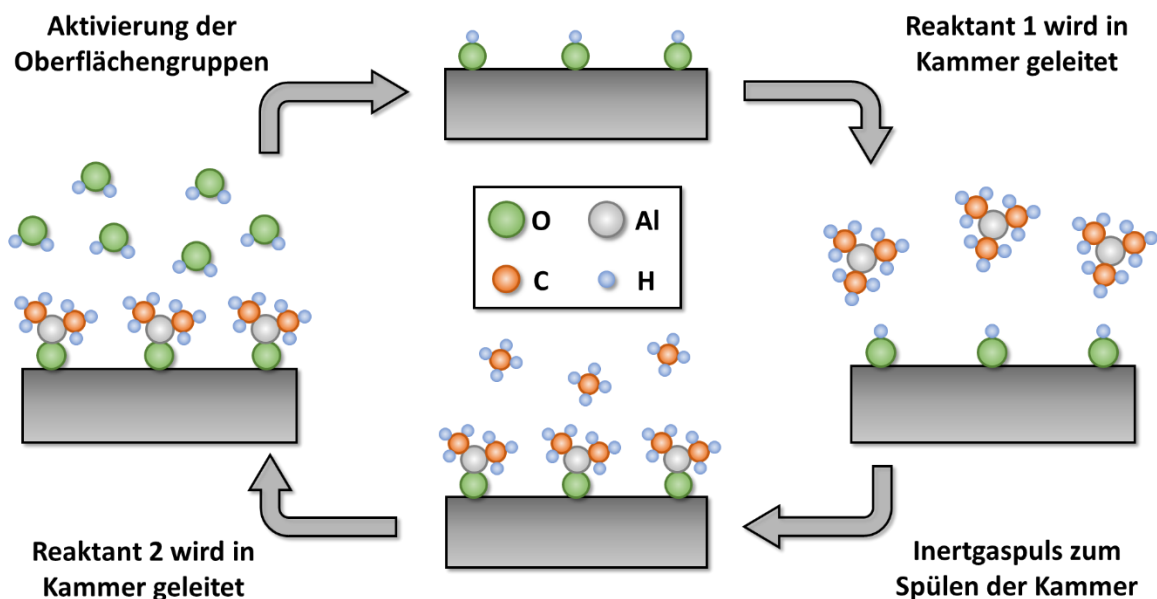
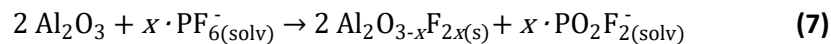


Abbildung 6: Darstellung eines Wachstumszyklus während der Atomlagenabscheidung am Beispiel der Reaktanten TMA / H_2O zur Herstellung von Al_2O_3 -Schichten.

Die ALD-Beschichtung bietet durch ihre Homogenität im Wachstumsprozess einen Vorteil gegenüber anderen Methoden, da sich die Schichtdicke idealerweise auf die Atomlage genau kontrollieren lässt. Wird diese im Bereich von Batteriematerialien eingesetzt, sollte die Schichtdicke zudem auf dem ganzen Material gleich sein, sodass es keine Unterschiede im elektrischen Feld innerhalb der Beschichtung gibt. So lässt sich eine Homogenität im Austausch von Li-Ionen zwischen Elektrolyt und Elektrode sichern, was das Wachstum von dendritischen

Strukturen verhindert. Oxidische Beschichtungen von CAM bieten zudem Schutz vor Korrosionsreaktionen. Wird LiPF_6 als Leitsalz im Elektrolyten verwendet, kommt es bei geringer Feuchtigkeit in der Zelle schnell zu HF-Bildung und infolgedessen zur Korrosion des Kathodenmaterials^[70,94]. Oxidische Beschichtungen reagieren mit dem Leitsalz in Lösung und bilden eine passivierende, fluorierte Oberfläche, was die Korrosion der darunterliegenden Materialien verhindert^[95,96]:



In der Regel wird bei der ALD-Beschichtung von NCM-Materialien von einer OH-terminierten Oberfläche ausgegangen. Diese Annahme trifft in der Realität zumeist nicht zu, da sich auf der Oberfläche von NCM in Kontakt mit Atmosphärenbestandteilen (CO_2 , H_2O , Lösungsmitteldämpfe) Li-Carbonate und andere Nebenprodukte bilden können^[97]. Diese verändern den Beschichtungsprozess in bisher nicht näher untersuchter Art und Weise. Da das Li-Carbonat nicht die gesamte Oberfläche bedeckt, kommt es zu einem unregelmäßigen Wachstum in den Bereichen, in denen keine OH-Terminierung vorliegt.

In jüngster Zeit wird jedoch vermehrt diskutiert, ob eine vollständige Bedeckung der Oberfläche des Kathodenmaterials zwingend erforderlich ist, oder ob eine poröse Beschichtung bessere Resultate erzielt^[98]. Denn die Beschichtung bringt auch Nachteile: eine zusätzliche Schicht aus Materialien, die zumeist eine schlechte Li-Ionenleitfähigkeit aufweisen, erhöht die Impedanz der Zelle und resultiert so in den ersten Zyklen in einer geringeren Kapazität^[98]. Li-haltige Beschichtungen rücken daher in den Fokus der Forschung, beispielsweise LiAlO_2 oder LiNbO_3 . So wird die Li-Ionenleitfähigkeit der Beschichtung erhöht, während die schützende Wirkung bestehen bleibt^[99–101]. Auch teilweise deckende Schichten werden erforscht, da man sich einen abfangenden Effekt der schädlichen HF erhofft. Während die Li-Ionen durch die Poren ungehindert zur Kathodenoberfläche gelangen können, reagieren Fluorid-Ionen mit dem Beschichtungsmaterial, was ein Abbau der Kapazität verhindert^[102,103].

Phänomenologisch sind die Vor- und Nachteile von Beschichtungen bei Kathodenmaterialien bereits untersucht worden. Durch Untersuchung des Elektrolyten lassen sich Verbindungen finden, die auf Reaktionen mit der Oberfläche hindeuten, wie beispielsweise LiPO_2F_2 ^[71,73,96,104]. Impedanzstudien liefern wichtige Informationen zum Transportverhalten bei beschichteten CAMs^[4,105,106]. Eine direkte und detaillierte Untersuchung der Oberfläche ist bisher allerdings schwierig aufgrund fehlender Modellsysteme. Diese ist aber notwendig, um Unklarheiten innerhalb der Forschung auszuräumen.

Al_2O_3 als Beschichtung ist eines der am meisten untersuchten Materialsysteme auf diesem Gebiet.

Für den Funktionsmechanismus als Beschichtung gibt es verschiedene Hypothesen:

1. Während der ersten Lade-/Entladeprozesse bildet sich LiAlO_2 , weshalb sich die Li-Ionenleitfähigkeit mit steigender Zyklenzahl verbessert.
2. Durch die Atmung des CAMs kommt es zu nanoskopischen Frakturen der Beschichtung, die mit Elektrolyt gefüllt werden, wodurch ein direkter Kontakt zum CAM besteht.
3. Da die Beschichtung bei 1 nm Dicke amorph ist, ist der Li-Ionentransport besser möglich als in kristallinem Al_2O_3 .

Diese Hypothesen zu bestätigen oder zu widerlegen ist herausfordernd, da die zu untersuchende Schicht meist nur 0,5 – 2 nm dünn ist. Es bedarf hochauflösender Oberflächenanalytik, um hier eine definitive Aussage treffen zu können. Für Hypothese 1 beispielsweise kann die Verschiebung der $\text{Al}2p$ - und $\text{Al}3s$ -Signale in XPS-Detailspektren in Betracht gezogen werden^[107,108]. Dies bedarf allerdings einer zweifelsfreien Normierung, was bei einer elektrochemisch behandelten NCM-Dünnschicht schwierig ist. Typischerweise wird bei XPS-Spektren auf die $\text{C}1s$ -Spezies um 284,8 eV normiert. Mit Rückständen des Elektrolyten auf der Oberfläche ist es nicht möglich, die Normierung vorzunehmen, ohne sicher sagen zu können, welche Kohlenstoffspezies hier vorliegen. Die Detektion nanoskopischer Frakturen ist mit einem hochauflösenden Transmissionselektronenmikroskop (TEM) möglich^[109]. Dabei müssen allerdings auch Veränderungen des Materials durch die Probenpräparation für die eigentlich Untersuchung berücksichtigt werden. Auch Rückschlüsse aus Impedanzmessungen, die auf Kontaktverlust hindeuten, lassen sich nur schwer treffen in einem solch komplexen System.

Auch welche Reaktionen an der Grenzfläche zwischen Beschichtung und Elektrolyt stattfinden bzw. verhindert werden, ist entscheidend für ein Gesamtbild der Vorteile einer Schutzschicht. Durch die Aufklärung unterschiedlicher vorgeschlagener Reaktionsmechanismen lassen sich so Vorteile von Beschichtungen durch ihre chemische oder strukturelle Natur vorhersagen, was die Forschung auf diesem Gebiet optimiert und ressourcenschonend ist im Vergleich zum phänomenologischen Ansatz.

Um die Oberfläche besser zugänglich zu machen und Degradationsreaktionen an den Grenzflächen mit oberflächensensitiven Methoden genauer untersuchen zu können, ist es notwendig, ein zweidimensionales Kathodensystem zu untersuchen. Auch lässt sich bei einem solchen System die Transportrichtung der Ladungsträger auf eine Richtung minimieren^[4]. Das Interesse an solchen Dünnschichtkathoden ist in den letzten Jahren wiederaufgekommen und wird im folgenden Abschnitt näher beleuchtet.

2.5 Dünnschichtkathoden

Die Forschung an Dünnschichtkathoden im Bereich der LIBs begann Mitte der 1990er Jahre^[110]. Zunächst war das Interesse an dünnen Kathodenschichten getrieben durch die Entwicklung von Mikrobatterien^[111–115]. Mit metallischem Li, Nitrid-Verbindungen oder anderen metallischen Anodenmaterialien versprachen sich die Forscher eine hohe Energiedichte. Die entsprechenden Kathodenmaterialien (z.B. LCO, V_2O_5 , $Li_xMn_2O_4$) wurden dazu als Dünnschichten mittels physikalischer Gasphasenabscheidung (*engl. physical vapor deposition, PVD*) auf einem Stromableiter abgeschieden^[112,116–118]. Als Elektrolytmaterial diente Lithium-Phosphor-Oxynitrid (LIPON), ein amorpher Festelektrolyt, welcher ebenfalls über PVD-Verfahren abgeschieden werden kann. Abschließend erfolgte eine PVD-Beschichtung des Anodenmaterials auf den Elektrolyten, welches zusätzlich noch einen Stromableiter kontaktierte (siehe Abbildung 7)^[110,119].

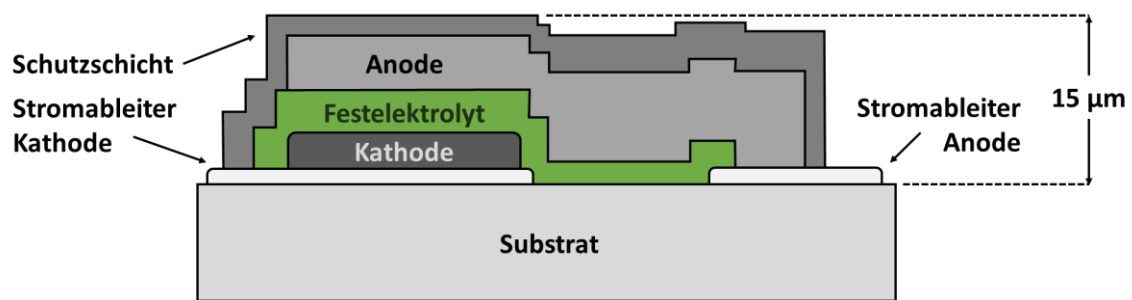


Abbildung 7: Schematische Darstellung einer Dünnschichtbatterie, erstellt nach Bates *et al.*^[115].

Eine zusätzliche Schutzschicht stabilisiert das System gegen Umwelteinflüsse und erhöht so die Langlebigkeit der Zelle^[120,121]. Potentielle Einsatzgebiete für die Mikrobatterien sind kleine portable Elektronikgeräte, bei denen Platz und Gewicht einen entscheidenden Faktor spielen. Beispielsweise in Herzschrittmachern sollten diese Batterien eingesetzt werden, um das Gerät weiter zu miniaturisieren und ein Wiederaufladen der Batterie bei langer Lebensdauer zu ermöglichen^[111,122]. Die sehr dünnen Schichtdicken machten die Systeme jedoch anfällig gegenüber mechanischen Belastungen. So ergaben sich beispielsweise Probleme beim Verschweißen der Batterien auf Platinen, da es aufgrund thermisch induzierter Spannung zu Brüchen des Schichtsystems kam^[122–124]. Dennoch ließen sich die gewonnen Erkenntnisse in der Herstellung von zweidimensionalen Kathodensystemen weiter im Bereich der Grundlagenforschung verwenden. Dünnschichtkathoden eignen sich hervorragend, um oberflächensensitive Analysemethoden in vollem Umfang zu nutzen^[66,125–129].

2 Stand der Forschung

Um Kathoden für den Einsatz in einer Batterie herzustellen, werden typischerweise pulverbasierte Kathodenmaterialien in Form von Sekundärpartikeln verwendet^[82]. Die Analyse der Oberfläche dieser Partikel gestaltet sich mit oberflächensensitiven Methoden wie XPS, Rasterkraftmikroskopie (*engl. atomic force microscopy*, AFM) oder Sekundärionen-Massenspektrometrie (SIMS) schwierig. All diese Methoden erfassen ein zweidimensionales Rasterfeld. Durch die Krümmung des Partikels werden daher undefinierte Bereiche der Elektrode untersucht, und eine eindeutige Aussage zur Oberfläche des Kathodenmaterials ist nicht zweifelsfrei möglich^[95]. Hinzu kommt der Einfluss durch die Additive, welche ebenfalls mit untersucht werden und die Messung kompromittieren können^[130]. Bei einem zweidimensionalen Kathodensystem lassen sich diese Einflüsse auf das Messergebnis auf ein Minimum reduzieren bzw. vollständig ausräumen^[131]. Dadurch lassen sich gezielte Aussagen zur Grenzfläche des Elektrodenmaterials treffen. Zudem ermöglicht der richtige Aufbau und die Auswahl der Analysemethode auch *in situ* Messungen, die mit konventionellen Aufbauten nicht zugänglich sind^[132,133].

Die Herstellung von Dünnschichtkathoden erfolgt meist über PVD-Verfahren wie Kathodenzerstäubung (*engl. sputtering*, eingedeutscht auch: Sputtern) oder gepulste Laserdeposition (*engl. pulsed laser deposition*, PLD)^[134–137]. Das Ausgangsmaterial wird zu einem so genannten Target verpresst, von welchem das Material abgeschieden und in die Gasphase übertragen wird. Auf der Oberfläche des Substrates kondensiert das Material und wächst als Schicht. Dieses Schichtwachstum orientiert sich an der Ordnung der Oberflächenatome des Trägermaterials^[138]. Durch das Wachstum weisen diese Filme eine kristalline Vorzugsorientierung auf. Je nach Materialsystem und thermodynamischer bzw. kinetischer Stabilität bildet sich eine bestimmte Orientierung bevorzugt aus. So ist bei LCO beispielsweise die (110) - Orientierung thermodynamisch begünstigt, weshalb sich diese bei der Kathodenzerstäubung eher ausbildet als bei PLD^[112]. Definierte Oberflächenstrukturen von Kathodenmaterialien zu untersuchen ermöglicht den Einfluss der einzelnen kristallinen Ebenen besser zu verstehen und so auch pulverbasiertes Material weiter zu optimieren^[84,139]. Allerdings sinkt dadurch die Vergleichbarkeit von Oberflächenprozessen zwischen Dünnschichten mit kristalliner Vorzugsorientierung und ungeordnet gewachsenen Partikeln. Mit steigender Anzahl der unterschiedlichen Elemente im Kathodenmaterial wird es zudem schwieriger, eine homogene Abscheidung zu ermöglichen. Im Fall von NCM, welches aus 5 unterschiedlichen Elementen in definierter Stöchiometrie zusammengesetzt ist, ist eine Prozessoptimierung zur Abscheidung aufwendig und komplex. Durch präferenzielle Sputtereffekte werden die verschiedene Elemente unterschiedlich stark aus

der Matrix des Targetmaterials ausgelöst, wodurch sich die Stöchiometrie der abgeschiedenen Schicht verändern kann^[140].

Eine weitere Möglichkeit, Kathodenmaterialien als dünne Schichten herzustellen, bietet die Rotationsbeschichtung (*engl. spin coating*) auf Basis eines Sol-Gel-Ansatzes. Für das Materialsystem LCO gibt es für diese Methode bereits Forschungsergebnisse. Sie zeigen, dass die Filme eine zufällige Orientierung besitzen und so die Vergleichbarkeit zu Kathoden auf Basis von Sekundärpartikelpulvern gegeben ist^[141,142]. Das Fehlen von Bindermaterial oder Leitadditiven ermöglicht zudem die Untersuchung der Kathodenoberfläche, ohne Einflüsse von anderen Quellen berücksichtigen zu müssen^[74,94].

Die Schwierigkeit bei dieser Methode stellt sich in den Anforderungen an das Substratmaterial. Dieses muss zunächst mechanisch stabil sein, um die wirkenden Kräfte während des Beschichtungsprozesses auszuhalten, was dünne Folien als Trägermaterial ausschließt. Gleichzeitig muss das Substrat thermisch und chemisch stabil sein, um während des finalen Reaktionsschritt bei Temperaturen von bis zu 800°C nicht mit dem Kathodenmaterial zu reagieren oder zu oxidieren. Damit die Dünnschichtkathode auch als solche in einer Testzelle verbaut und elektrochemisch vermessen werden kann, muss zudem eine elektronisch leitende Schicht unter dem Kathodenmaterial sein, die inert gegenüber den Produktionsschritten des Kathodenmaterials ist. Nur wenige Materialien erfüllen diese Bedingungen hinreichend gut, wie beispielsweise Gold oder Platin. Einkristalline Substrate aus den genannten Metallen sind jedoch sehr kostspielig, weshalb hier auf Alternativen zurückgegriffen werden muss. Eine dünne Schicht dieser Metalle kann auf ein mechanisch stabiles Substrat, wie beispielsweise Saphir- oder MgO-Einkristalle, aufgetragen werden. ^[118,134,139,142]

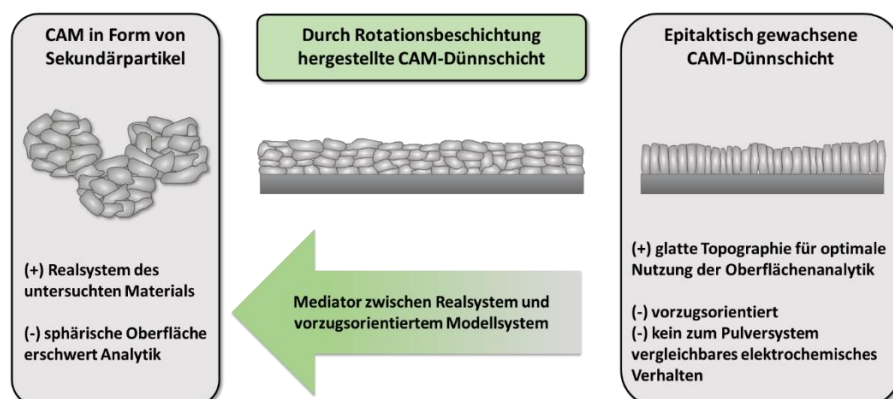


Abbildung 8: Schematische Darstellung der Vor- und Nachteile in der Untersuchbarkeit von Kathodenmaterialien mit unterschiedlicher Morphologie. Mit Rotationsbeschichtung hergestellte CAM-Dünnschichten dienen als Mediator zwischen den beiden äußeren Systemen.

2 Stand der Forschung

Diese Arbeit befasst sich mit der Herstellung eines NCM-Dünnschichtkathodenmodellsystems auf Basis einer Sol-Gel-Rotationsbeschichtung. Dieses Modellsystems ermöglicht es, eine Brücke zwischen den Realsystemen auf Pulverbasis und bereits bestehenden und zukünftigen Dünnschichtmodellsystemen zu schlagen (siehe Abbildung 8). Im folgenden Abschnitt wird die Herstellung eines solchen Dünnschichtkathodenmodellsystems mittels Rotationsbeschichtung detailliert vorgestellt.

3 Herstellung von Dünnschichtkathoden

Das Herstellungsverfahren der Kathodendünnschichten, die für diese Arbeit als Ausgangspunkt dienen, basiert auf den Ergebnissen von Kwon *et al.*, Gellert *et al.* und der Arbeit von Dr. Patrick Schichtel^[141,142]. Eine Präkursorlösung im passenden stöchiometrischen Verhältnis wird hergestellt und mittels Rotationsbeschichtung auf ein Substrat aufgebracht. Nach der Beschichtung des Substrats mit einem dünnen Film der Sol-Gel-Lösung wird dieses Schichtsystem unter Luft im Ofen auf 700°C – 900°C erhitzt, wodurch der Film in gewünschter Form kristallisiert. Die einzelnen Schritte der Herstellung werden im folgenden Abschnitt genauer erläutert.

Die Wahl des Substrates, auf welches die NCM-Schicht aufgebracht wird, ist der erste wichtige Schritt zur Herstellung der Dünnschichtkathode^[118,134,139]. Durch die Prozessparameter im Zuge der Herstellung und dem späteren Verwendungszweck sind folgende Anforderungen an das Substrat gegeben:

- **Elektronisch leitfähig**, um die Kontaktierung des Kathodenmaterials für elektrochemische Experimente zu ermöglichen.
- **Thermisch stabil** bis min. 900°C, um hohe Temperaturen im Kristallisationsschritt ohne Veränderungen des Substrates auszuhalten.
- **Chemisch stabil**, um unerwünschte Nebenreaktionen mit der Eduktlösung und dem Kathodenmaterial zu verhindern.
- **Mechanisch stabil**, um mechanischen Belastungen durch den Beschichtungsprozess und während des Transports der finalen Proben ohne Veränderung standhalten zu können.

Es zeigte sich, dass einkristalline Saphirsubstrate mit einer (0001) - Orientierung, welche mittels Kathodenzerstäubung mit 100 nm Platin beschichtet wurden, die besten Ergebnisse aufweisen. Das Saphirsubstrat bietet die nötige mechanische Stabilität als Träger, während die Pt-Zwischenschicht als Stromableiter im späteren Zellaufbau fungiert. Durch den Schmelzpunkt von 1768°C^[143] kann die Pt-Schicht die hohen Temperaturen problemlos standhalten, zudem ist Platin gegenüber den meisten Substanzen chemisch inert. Gold als stromableitende Schicht auf einem Saphirsubstrat wurde ebenfalls getestet, entnetzte bei den Prozesstemperaturen allerdings von der Oberfläche des Saphirs, was die Homogenität des Modellsystems beeinträchtigt. Der Einsatz von Haftvermittlern zwischen Gold und Saphir wurde ebenfalls getestet. Allerdings zeigten Tiefenprofilmessungen mittels SIMS nach der thermischen Behandlung eine Diffusion des

3 Herstellung von Dünnschichtkathoden

Haftvermittlers in die unteren Lagen der NCM-Schicht, was einen Einfluss auf das Modellsystem haben könnte. Daher fiel die finale Wahl auf das Schichtsystem Saphir|Pt|NCM.

Im folgenden Abschnitt wird zunächst auf Herstellung von NCM111-Dünnschichten eingegangen. Das Herstellungsverfahren für Schichten mit variierender Stöchiometrie erfolgt entsprechend mit angepasster Einwaage der entsprechenden Ausgangsstoffe. Zwei Routen wurden bei der Herstellung der Lösung verfolgt: erstens mit Acetatsalzen der jeweiligen Metalle ($\text{LiCH}_3\text{COO} \cdot 2 \text{ H}_2\text{O}$, $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4 \text{ H}_2\text{O}$, $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4 \text{ H}_2\text{O}$, $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4 \text{ H}_2\text{O}$) und zweitens mit den entsprechenden Nitratsalzen (LiNO_3 , $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$, $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4 \text{ H}_2\text{O}$). Für NCM111-Dünnschichten wurden jeweils 2,5 mmol Li-Salze und insgesamt 2,25 mmol Übergangsmetall-Salze eingewogen. Der Überschuss an Li kompensiert den Verlust von Li im Verlauf der thermischen Behandlung. In beiden Fällen wurden die Edukte in einem Gemisch von H_2O und unvergälltem Ethanol (98%), im Verhältnis 1:7, gelöst. Die Zugabe von H_2O erhöht die Löslichkeit der Edukte, während Ethanol für eine gute Benetzung der Substratoberfläche sorgt. Das Verdampfen des Lösungsmittels im Zuge des Rotationsbeschichtungsprozesses ist ebenfalls wichtig für die Schichtbildung, weshalb Ethanol als volatiles Lösungsmittel hierfür gut geeignet ist. Zusätzlich zu den Präkursoren der NCM-Schicht wird Polyvinylpyrrolidon (PVP, durchschnittliches Molekulargewicht: 40.000) der Lösung zugegeben (bei 4 ml Gesamtlösung 150 mg PVP). Das Polymer verdickt die Lösung und erhöht so deren Viskosität η , was die Dicke h der finalen Schicht gemäß Gleichung (8) beeinflusst^[144].

$$h = h_0 \left[1 + \left(\frac{4\omega^2}{3\nu} \right) h_0^2 t \right]^{-0,5} \quad (8)$$

h_0 ist dabei die Schichtdicke der Lösung vor Beginn des Rotationsprozesses, ω entspricht der Rotationsfrequenz, t der Dauer des Prozesses und ν der kinematischen Viskosität $\nu = \eta / \rho$, wobei ρ dabei die Dichte der Lösung repräsentiert.

Da Platin inert ist, weist es keine OH-Oberflächenterminierung auf, wodurch es nur geringe adhäsive Wechselwirkungen zwischen Lösung und Oberfläche gibt. Die Rauigkeit der Pt-Schicht ist zudem sehr klein ($< 2 \text{ nm}$). Die Viskosität ist daher wichtig, damit ein ausreichend dicker Film der Lösung während der Rotationsbeschichtung auf der Oberfläche verbleibt und die Lösung nicht vollständig heruntergeschleudert wird. Allerdings sollte darauf geachtet werden, dass die Viskosität nicht zu hoch ist, da die Schicht sonst unregelmäßig aufgebracht wird. Durch das teilweise Herunterschleudern wird der Lösungsfilm auf dem Substrat ausgedünnt und das Lösungsmittel beginnt bereits zu verdampfen (Abbildung 9). So werden homogene und dünne Schichten erhalten^[145].

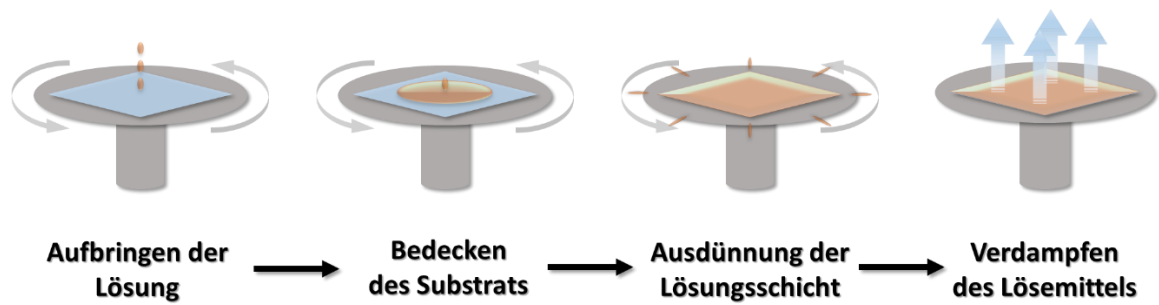


Abbildung 9: Schematische Darstellung des Rotationsbeschichtungsprozesses.

Die Rotationsbeschichtung der entsprechenden Lösung auf dem Pt-beschichteten Saphirsubstrat, welche schlussendlich in der Herstellung von NCM-Dünnschichten resultiert, erfolgt in Reinraumatmosphäre. Durch die kontrollierte Luftfeuchtigkeit und Temperatur wird die Reproduzierbarkeit des Prozesses verbessert. Zudem verhindert die staubfreie Atmosphäre, dass es zu sogenannten „comet streaks“, durch Staubpartikel auf dem Substrat hervorgerufene Abschattung bestimmter Bereiche, und somit zu einer unregelmäßigen Beschichtung kommt.

50 μL der entsprechenden Präkursorlösung wurde mittels einer Eppendorf-Pipette aufgezogen und mittig auf ein Pt-beschichtetes, 10 mm x 10 mm x 0,5 mm Saphir-Substrat gegeben. Die Rotation wurden umgehend eingeschaltet, sobald die gesamte Lösung auf das Substrat aufgebracht wurde, um eine inhomogene Schichtdicke im Zentrum durch Ablagerungen zu verhindern. Wie in Gleichung (8) beschrieben, ist die finale Schichtdicke abhängig von der Rotationsgeschwindigkeit und -dauer, weshalb diese Parameter entsprechend optimiert wurden. Dabei erwies sich 45 s als die ideale Rotationsdauer. Durch die erhöhte Viskosität der Lösung ergab sich eine minimale Rotationsgeschwindigkeit von 2.000 Umdrehung pro Minute (*engl. rounds per minute, rpm*). Bei geringeren Rotationsgeschwindigkeiten reichen die Fliehkräfte nicht aus, um einen homogenen Lösungsfilm auf der Oberfläche des Substrates auszubilden. Die Rotationsgeschwindigkeit ist auch ausschlaggebend für die Rauigkeit R_a der späteren kristallinen NCM-Schicht. Bei zunehmender Geschwindigkeit ω verringert sich die Rauigkeit, wie man in Abbildung 10 am Beispiel zweier Schichten erkennen kann, die bei 2.000 rpm (links) und 3.000 rpm (rechts) hergestellt und ansonsten identisch prozessiert wurden. Eine Erhöhung der Rotationsgeschwindigkeit auf über 3000 rpm ergab keine weitere Verbesserung der Rauigkeit, weshalb für alle weiteren Versuche dieser Wert verwendet wurde.

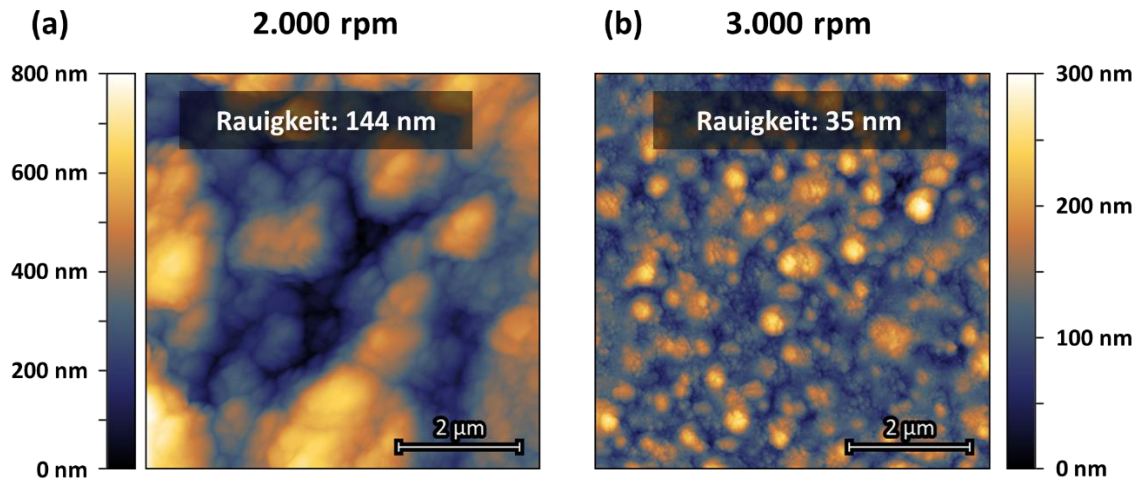


Abbildung 10: AFM Messungen von NCM-Dünnschichten, welche mit (a) 2.000 rpm und (b) 3.000 rpm Rotationsgeschwindigkeit hergestellt wurden. Die Auswertung der Rauigkeit Ra ist der entsprechenden Messung beigelegt.

Nach Tests mit den jeweiligen Acetat- und Nitratlösungen wurde die Nitratroute als beste Option ermittelt. Die damit gebildeten Kathodendünnschichten zeigten eine weniger poröse Schicht im Vergleich zu Schichten, welche aus der Acetatroute erhalten wurden. Eine Erklärung dafür ergibt sich aus den Ergebnissen der Untersuchung getrockneter Präkursorlösungen mittels Thermogravimetrie (TGA), welche in Abbildung 11 dargestellt ist.

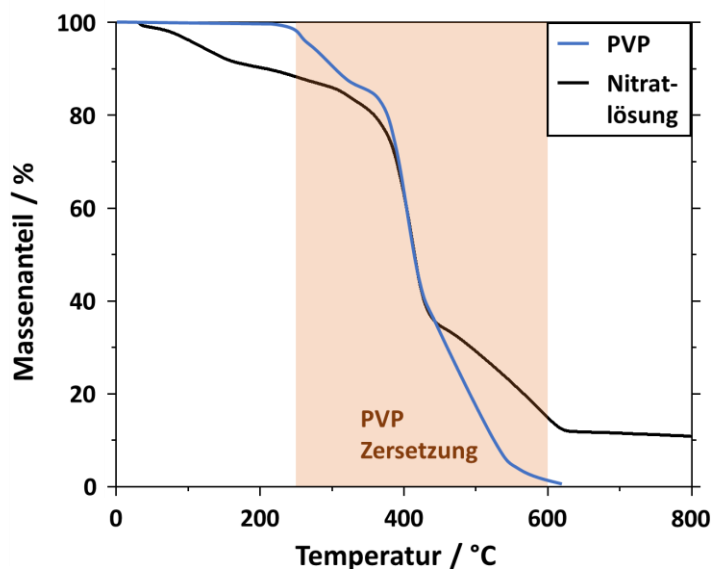


Abbildung 11: Thermogravimetrische Analyse der getrockneten Nitratlösung (schwarz) sowie des Polymers PVP. Der Temperaturbereich, in dem der Großteil der Zersetzung von PVP stattfindet, ist zur besseren Vergleichbarkeit in orange markiert.

Bis 150 °C ist ein Masseverlust aufgrund von noch vorhandenem Wasser, welches durch Trocknung nicht entfernt wurde, zu erfassen. Zwischen 150 °C und 250 °C kommt es zu diversen Zersetzungsreaktionen der Nitratsalze. Ab 250 °C beginnt sich PVP zu zersetzen (blaue Kurve), was insbesondere durch den starken Abfall der Masse zwischen 350 °C und 450 °C zu erkennen ist. Die vollständige Polymerzersetzung ist bei 600 °C nahezu abgeschlossen. Zusätzlich zur PVP-Verbrennung lässt sich der Massenabfall ab 450 °C auf die Zersetzung von Lithiumnitrat (LiNO_3) zurückführen^[146]. Abschließend ist ab ca. 600 °C nur noch ein geringer Massenverlust zu detektieren. Hier kommt es zu weiteren Reaktionen und letztlich der Kristallisation des NCM. Das durch die Verbrennung des organischen PVP erzeugte CO_2 und H_2O , welches größtenteils zwischen 350 °C und 450 °C entsteht, kann somit vor der Ausbildung der kristallinen Dünnschicht entweichen. Diese beginnt mit der Zersetzung von LiNO_3 ab 450 °C. Da sich die Schicht erst nach der Gasentwicklung ausbildet und im Anschluss nur noch kleinere Mengen Gas entstehen, ist mit einer geringeren Anzahl an Poren zu rechnen.

Die TGA-Analyse gab einen Ansatz, welches Temperaturfenster infrage kommt. Ein *in situ* Röntgendiffraktionsexperiment, bei dem die Temperatur innerhalb der Analysekammer in gleichbleibenden Schritten von 1 K/min erhöht wurde, ermöglichte es, die entsprechende ideale Temperatur für den Kristallisationsprozess zu bestimmen.

Hierbei wurde ab einer Substrattemperatur von 500 °C alle 50 °C eine Messung durchgeführt. Vor Beginn der Messung wurde die jeweilige Temperatur für eine Stunde gehalten, damit eine konstante Temperatur innerhalb der gesamten Probe sichergestellt werden konnte. Die Ergebnisse dieser Studie sind in Abbildung 12 dargestellt. Bei Temperaturen unterhalb von 650 °C (roter Bereich) waren zwar erste Reflexe der gewollten kristallinen Phase von NCM111 zu erkennen. Der Hintergrund deutete jedoch darauf hin, dass immer noch amorphes, nicht kristallisiertes Material vorhanden war. Oberhalb von 800 °C (gelber Bereich) verschoben sich Reflexe hin zu Positionen, die auf Oxide der Übergangsmetalle hindeuteten und somit auf den Zerfall der NCM-Struktur hinweisen. Die optimale Reaktionstemperatur liegt bei 750 °C (orange). Der Untergrund ist gering und die einzelnen Reflexe der Orientierungen lassen sich unterscheiden, insbesondere das Reflexpaar (108) / (110) bei ca. 65°. Ist diese klare Trennung nicht möglich, deutet das darauf hin, dass es zu einer nicht-reversiblen Besetzung der Li-Gitterplätze durch Ni^{2+} -Ionen innerhalb des NCM-Kristallgitters gekommen ist^[27,147]. Dadurch verringert sich die Anzahl an Li-Gitterplätzen und somit auch die Kapazität des Speichermaterials. Die Reaktionstemperatur von 750 °C beim Ausheizen an Luft wurde darauffolgend für alle weiteren Prozesse übernommen. Die Dauer des Ausheizens wurde auf 4 h Stunden erhöht, da so ein vollständiges Durchheizen der Schichten gewährleistet werden kann.

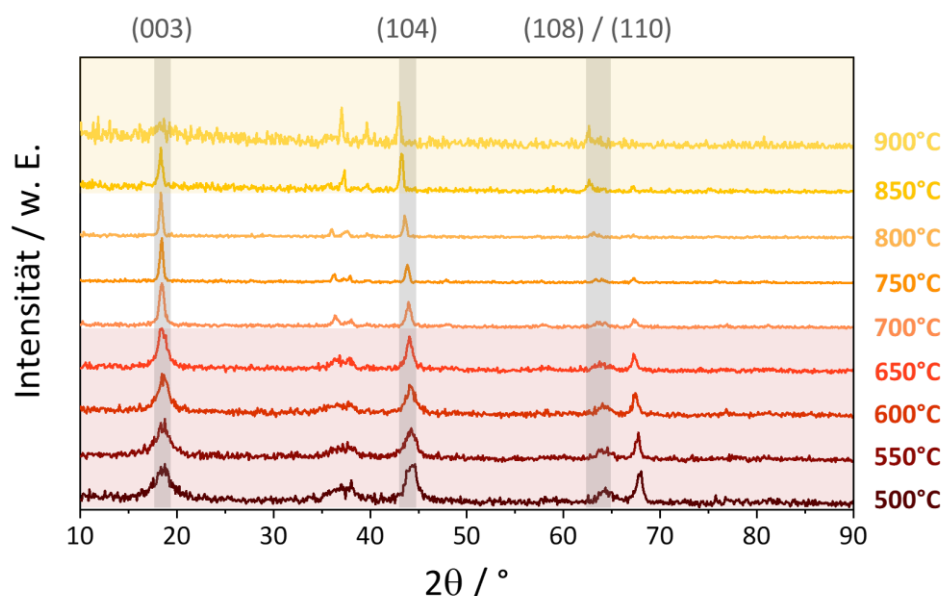


Abbildung 12: Ergebnisse der temperaturabhängigen GIXRD-Messungen einer NCM-Dünnschichtkathode nach der Rotationsbeschichtung. Eine Auswahl der charakteristischen NCM111-Reflexe sind grau markiert.

An dieser Messung ist bereits zu sehen, dass die NCM111-Dünnschichtkathoden, die über das Rotationsbeschichtungsverfahren hergestellt wurden, eine zufällige, den Pulvern ähnliche kristalline Orientierung zeigen. Alle weiterführenden Analysen zu NCM111-Dünnschichtkathoden sind in den nachfolgenden Publikationen aufgeführt und werden dort näher diskutiert.

Im Zuge des Promotionsvorhabens wurde des Weiteren daran gearbeitet, Dünnschichten mit verschiedenen stöchiometrischen Zusammensetzungen der Lösung herzustellen. Neben NCM111-Dünnschichten konnten ebenfalls LCO- und NCM622-Kathoden hergestellt werden. Der Vorteil der hier beschriebenen Herstellungsmethode ist, dass nur die Einwaage der entsprechenden Präkursoren für LCO (172 mg LiNO_3 , 655 mg $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$) bzw. NCM622 (172 mg LiNO_3 , 216 mg $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$, 216 mg $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$, 186 mg $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$) angepasst werden muss. Alle weiteren Einwaagen und Prozessparameter bleiben wie für NCM111 bestehen. Dies zeigt die Flexibilität der Methode in der Herstellung unterschiedlicher Kathodenmaterialien als Dünnschichtmodellsystem. Für höhere Nickelgehalte wird empfohlen, die Temperatur der thermischen Behandlung anzupassen. Diese sollte, ähnlich wie für die Pulvermaterialien, höher sein als die für NCM111 verwendeten 750 °C. Strukturell entsprachen diese den pulverförmigen Äquivalenten. Die LCO-Dünnschichten ließen sich ebenso zyklisieren wie entsprechende Referenzmaterialien. Da diese Variation allerdings bereits literaturbekannt ist, wurde mit Hinblick auf einen neuen Erkenntnisgewinn der Fokus auf NCM-Dünnschichten gelegt und keine weiteren Studien zu LCO-Kathoden durchgeführt.

3 Herstellung von Dünnschichtkathoden

Das Zyklisierverhalten der NCM622-Schichten wies Unregelmäßigkeiten auf. Variationen des Li-Überschusses, der Heiztemperatur im Kalzinierungsschritt sowie angepasste Messprotokolle während der elektrochemischen Analysen ergaben keine Verbesserung des Verhaltens, weshalb der Fokus auf NCM111-Dünnschichten gelegt wurde.

Versuche zur Herstellung von NCM-Filmen mit höherem Nickelgehalt (NCM811, LNO) erfolgten ebenfalls. Über die Sol-Gel-Route ließen sich erfolgreich Schichten aus NCM811-Präkursoren (172 mg LiNO_3 , 523 mg $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$, 65 mg $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$, 56 mg $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$) sowie LNO-Präkursoren (172 mg LiNO_3 , 654 mg $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$) auf dem Substrat mittels Rotationsbeschichtung abscheiden. Die thermische Behandlung unter Luft bei 700 °C – 850 °C resultierte allerdings nicht in NCM811- bzw. LNO-Dünnschichten. Stattdessen kam es zu Nebenreaktionen mit der Pt-Schicht des Substrates, was zur Bildung von NiO und Li_2PtO_3 als partikelförmige Rückstände auf dem Substrat führte. Diese Rückstände konnten mittels XRD gemessen werden. Versuche, die Atmosphäre während der thermischen Behandlung zu verändern (Ar, reines O_2 , N_2/O_2 -Gemisch) führten zu keiner Verbesserung des Ergebnisses. Auch hier wurden, aus Zeitgründen, keine weiteren Experimente durchgeführt.

4 Ergebnisse und Diskussion

Im folgenden Kapitel werden die Ergebnisse vorgestellt, auf denen die hier vorgelegte kumulative Dissertation aufbaut. Sie beschreiben die Entwicklung und Nutzung eines Modellsystems für die Oberflächen- und Grenzflächenanalyse von Kathodenmaterialien, welches ohne den Zusatz von Leitadditiven oder Bindemitteln auskommt. Die wissenschaftlichen Ergebnisse, die im Rahmen dieses Promotionsvorhabens erhalten wurden, sind in internationalen wissenschaftlichen Zeitschriften in Form zweier Publikationen veröffentlicht worden.

Zunächst erfolgt eine Untersuchung des Modellsystems auf seine Zusammensetzung, die strukturellen Eigenschaften und die Vergleichbarkeit der elektrochemischen Eigenschaften zu konventionellem, pulverbasiertem Kathodenmaterial. Nur wenn diese Vergleichbarkeit gegeben ist, können die für das Modellsystem gefundenen Ergebnisse auf konventionelle Elektroden übertragen werden. Zusätzlich dazu wird als „*proof of concept*“ der Einfluss einer nanometerdünnen Al_2O_3 -Beschichtung auf dem Kathodenmaterial auf das Reaktionsverhalten an der Grenzfläche untersucht. Diese Analysen werden in der zweiten Publikation erweitert, in welcher neben Al_2O_3 auch CeO_2 als Beschichtungsmaterial untersucht wird. Durch diesen Vergleich zwischen unbeschichteten und unterschiedlich beschichteten Kathoden kann die Effektivität der elektrochemischen und oberflächenanalytischen Methodiken in Kombination gezeigt werden. Zusammengefasst erweitern die Publikationen das Verständnis von Oberflächen- und Grenzflächenreaktionen an Kathodenmaterialien in Lithium-Ionen-Batterien und geben zukünftigen Forschungen eine Basis für weitergehende Analysen.

4.1 Publikation 1: NCM-Dünnschichtkathoden als Modellsystem zur Bewertung des Einflusses von Schutzbeschichtungen auf die elektrochemische Leistung von Lithium-Ionen-Batterien

Da Reaktionen an der Grenzfläche zwischen Elektrodenmaterial und Elektrolyt eine wichtige Rolle in den Lade-/Entladeprozessen einer Batterie spielen, ist es wichtig zur weiteren Optimierung dieser Systeme, die Grenzflächenphänomene genau zu verstehen. Forschung dazu wurde bereits an pulverbasierten Kathodenmaterialien durchgeführt und lieferte erste Ergebnisse^[125,148,149]. Die dreidimensionale Natur sphärischer Partikel erschwert es jedoch, eine hochauflösende Untersuchung der Oberfläche durchzuführen. Die meisten dieser Analyseverfahren basieren auf dem Abrastern einer zweidimensionalen Oberfläche, weshalb ein zweidimensionales Modellsystem notwendig ist, um weitergehende Informationen über die Grenzflächenreaktionen zu erhalten.

Die erste Publikation befasst sich mit der Entwicklung eines Dünnschichtmodellsystems für das Kathodenmaterial NCM111. Um allerdings eine Vergleichbarkeit zwischen Modell- und Realsystem zu gewährleisten, müssen folgende Anforderungen erfüllt sein:

1. Die chemische und strukturelle Zusammensetzung der beiden Materialsysteme sollten annähernd gleich sein.
2. Die elektrochemischen Eigenschaften während der Zykliervorgänge müssen vergleichbar sein, sodass auf ähnliche Oberflächenprozesse geschlossen werden kann.
3. Die Parameter der Messmethoden dürfen sich nicht voneinander unterscheiden, um eventuelle Einflüsse beispielsweise durch variierende C-Raten auszuschließen.

Die für diese Arbeit hergestellten Dünnschichtmodellkathoden wurden mittels Rotationsbeschichtung basierend auf einem Sol-gel-Ansatz abgeschieden. Die strukturellen Untersuchungen ergaben eine sehr gute Vergleichbarkeit zu pulverbasierten Kathodenmaterialien gleicher Zusammensetzung. Elektrochemische Analysen ergaben ebenfalls eine qualitative Vergleichbarkeit, sodass Vergleiche zwischen dem Modellsystem und Realsystemen als valide angesehen werden können. Zusätzlich zu regulären Dünnschichtkathoden wurden Kathoden mit einer dünnen Al_2O_3 -Beschichtung variierender Dicke untersucht. Auch hier zeigte sich eine Vergleichbarkeit zu ähnlich beschichteten Pulverproben. So konnten erste Oberflächenanalyseergebnisse generiert werden, die Aufschlüsse über Grenzflächenreaktionen zwischen Kathode und Flüssigelektrolyt auf Basis organischer Lösungsmittel und anorganischem Leitadditiv geben.

4 Ergebnisse und Diskussion

Die Idee zu dem Projekt wurde von Dr. Matthias Elm im Rahmen des BMBF-Projektes „Nanostrukturierte Ionenleiter-Komposite“ (NIKO) ausgearbeitet. Im Folgenden sind die beteiligten Personen und ihr Beitrag zur Veröffentlichung gelistet:

- Hendrik Hemmelmann: Probenpräparation, Experimentator, Datenauswertung, Manuskriptpräparation
- Julius K. Dinter: Probenpräparation, Experimentator
- Matthias T. Elm: Diskussion der Daten, Manuskriptpräparation

Im Folgenden ist der Artikel *Advanced Materials Interfaces*, **2021**, *8*, 2002074 mit Erlaubnis des Verlags nachgedruckt abgebildet.

Copyright © 2021 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim

RESEARCH ARTICLE

Thin Film NCM Cathodes as Model Systems to Assess the Influence of Coating Layers on the Electrochemical Performance of Lithium Ion Batteries

Hendrik Hemmelmann, Julius K. Dinter, and Matthias T. Elm*

A facile procedure is demonstrated to prepare lithium nickel cobalt manganese oxide (NCM) thin film cathodes. Via a sol-gel approach and subsequent spin-coating, a crystalline and phase-pure cathode layer is prepared without any further additives or binders. It is shown that the thin film cathodes are ideal model systems to access the effect of coating layers on electrochemical performance in lithium ion batteries. For this purpose, the thin films are coated with an ultrathin alumina layer using atomic layer deposition. The samples are structurally and electrochemically characterized, exhibiting comparable properties as cathodes prepared from powder. After cycling, post-mortem analysis is conducted to investigate structural changes inflicted by the electrochemical treatment. The characterization reveals that uncoated samples exhibit severe structural changes due to cycling, while coated samples show only minor changes under the same conditions. Post-mortem surface analysis using X-ray photoelectron spectroscopy confirms the corrosion of the uncoated cathode and proves the scavenging effect of alumina. The presented results provide a simple and versatile method to prepare thin film NCM model systems, which enable an accurate analysis of the cathode–electrolyte interface and thus allow to obtain a deeper understanding of the beneficial effect of coatings for next-generation lithium ion batteries.

1. Introduction

The need for energy storage materials has drastically increased over the last decades. Especially with the rising interest in mobile electronic devices, smart consumer products, and electromobility, the research on battery materials gained huge momentum in recent years.^[1–4] Most of the mobile electronic devices would not be possible without the lithium ion battery (LIB), which was commercially released by SONY in 1991. With its high capacity of around 160 mAh g^{−1}, good rate capability, and cycling performance, lithium cobalt oxide (LCO) became the prototype of modern cathode materials in lithium ion batteries.^[5] In the following years, cobalt was more and more substituted by manganese, aluminium and/or nickel due to its high costs.^[6] The most promising group of these substitution materials are the lithium nickel cobalt manganese oxides (NCM). They combine the positive aspects of all three oxides (good rate capability, high capacity, and good stability) and are in the focus of intense research.^[7] Combined with lithiated graphite as anode and

a liquid electrolyte, they became state-of-the-art examples for modern, mobile battery systems.

However, there are still negative aspects with this class of material, such as side reactions occurring at both the anode and the cathode during intercalation and deintercalation of lithium ions. During cycling, degradation of the organic electrolyte compounds forms a so called solid electrolyte interface (SEI).^[8–11] On the anode side, this layer leads to a decrease in performance. Regardless of the downside, the SEI on the anode benefits the cycling stability in the long run due to the formation of a passivating layer that hinders further corrosion and side reactions. On the cathode side, however, the side reactions not only degrade the electrolyte but also the active material itself leading to the formation of a cathode-electrolyte interface (CEI), which impedes lithium ion transport at the surface.^[12–15] During cycling, the NCM gets delithiated, which destabilizes the cathode material due to the lithium loss in the structure. Consequently, transition metals get dissolved into the electrolyte, especially manganese, which is known to dissolve in organic solvents. Another source for corrosive specimens is LiPF₆, the

H. Hemmelmann, J. K. Dinter, Dr. M. T. Elm
Center for Materials Research
Justus-Liebig-University Gießen
Heinrich-Buff-Ring 16, 35392 Gießen, Germany
E-mail: Matthias.elm@phys.chemie.uni-giessen.de

Dr. M. T. Elm
Institute of Physical Chemistry
Justus-Liebig-University Gießen
Heinrich-Buff-Ring 17, 35392 Gießen, Germany

Dr. M. T. Elm
Institute of Experimental Physics I
Justus-Liebig-University Gießen
Heinrich-Buff-Ring 16, 35392 Gießen, Germany

 The ORCID identification number(s) for the author(s) of this article can be found under <https://doi.org/10.1002/admi.202002074>.

© 2021 The Authors. Advanced Materials Interfaces published by Wiley-VCH GmbH. This is an open access article under the terms of the Creative Commons Attribution-NonCommercial License, which permits use, distribution and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited and is not used for commercial purposes.

DOI: 10.1002/admi.202002074

conductive additive in the electrolyte. With the residual water inside the electrolyte or water generated by the decomposition of organic molecules, LiPF_6 decomposes and thereby produces HF.^[16,17] The acid dissolves the transition metals and the lithium ions on the NCM surface, producing again water and HF during this process, and thus creating a degradation spiral, which leads to significant capacity fading.^[12,17–19]

There are various approaches in literature that deal with this issue, like doping the cathode material with stabilizing ions like Ti^{4+} , Zr^{4+} , or Mg^{2+} or using alternative conductive salts (e.g., LiClO_4 , LiBOB) in the liquid electrolyte.^[20–22] Another promising method to prevent the degradation of the cathode surface is coating the cathode material with a nanometer thin coating layer to create an artificial CEI.^[23–25] While at first, the overall resistance of the cell increases, the performance can be stabilized at high efficiencies in the long time run.^[26] The coating acts as a blocking layer, preventing direct contact between the cathode surface and the electrolyte species and therefore alleviates unwanted side reactions like corrosion of the cathode, dissolution of metals into the electrolyte, or unwanted phase transitions. The downside, however, is that the coating increases the cell resistance and acts as a barrier which needs to be overcome by the Li^+ ions during cycling.^[27–30] Many different coatings are recently being discussed in literature, ranging from Li^+ ion conducting materials like LiNbO_3 to insulating and chemically inert materials like Al_2O_3 or MgO . All of these materials improve the cycling stability and the overall electrochemical performance.^[31–33]

However, the exact mechanisms of the reactions occurring at the surface and in the protective layer (transport through coating, side reactions etc.) are not well understood yet. Thus, a more detailed analysis of the reaction products formed at the surface of coated and uncoated cathodes is desirable in order to design effective coatings with optimized properties. Unfortunately, the spherical nature of the secondary particles typically used as active material in the cathode prohibits a proper surface analysis. To utilize analytical methods like X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), atomic force microscopy (AFM), or time-of-flight secondary ion mass spectrometry (ToF-SIMS) with a high surface sensitivity and a maximum efficiency, 2D model systems (thin film battery electrodes) are needed.^[34] In recent years, this topic became more and more important in the battery community all over the world. While the deposition of LCO thin films is known for many years, there are not many publications regarding the successful deposition of NCM thin films.^[35–38] Most of the research on NCM thin films focuses on physical vapour deposition (PVD) methods like sputtering or pulsed laser deposition (PLD).^[34,39–41] Thus, the deposition of these films requires high vacuum conditions and a huge amount of energy for the deposition process. Furthermore, the films often grow epitaxially with a preferred orientation, which does not reflect the structural properties of cathodes commercially used in LIBs.

Here, we present a facile and reproducible way to synthesize NCM thin film cathodes by a sol-gel process using spin coating. The thin films exhibit a smooth surface and a randomly distributed orientation of the crystallites making them an ideal model system, which allows not only to determine the intrinsic properties of cathode materials, such as the lithium diffusion coefficient, but also enables a detailed study of the electrode–electrolyte interface properties before and after cycling using

surface sensitive techniques.^[42] To assess the suitability of the thin films to serve as model electrodes, the influence of a protective coating on their electrochemical performance was investigated. For this purpose, some thin films were coated with an ultra-thin Al_2O_3 protective layer using atomic layer deposition (ALD). Electrochemical cycling and cyclic voltammetry were performed subsequently on pristine and coated cathode thin films. To get a better insight on the comparability to powder samples and into structural changes of the thin films inflicted by the electrochemical treatment, a thorough structural analysis on the pristine and Al_2O_3 coated cathodes before and after electrochemical cycling was performed. Post-mortem analysis of the cycled and washed thin films enabled a first look on the surface reactions prohibited by the protective coating. AFM measurements confirm the structural degradation of the pristine sample, while XPS analysis reveals that the Al_2O_3 coating scavenges the corrosive fluorine species to bind it, creating a passivation layer at the interface. Furthermore, the formation of NiF_2 and MnF_2 species at the interface was confirmed using XPS, whose signals are usually superimposed by signals of the additives used in powder-based electrodes. Overall, we show that the thin films acts as a suitable and adaptable model system for NCM cathode materials, which offer a detailed investigation of the formation, the composition, and the structural properties of the CEI without interference of binders or additives.

2. Results and Discussion

2.1. Analysis of the Protective Al_2O_3 Coating Layer

In order to confirm the successful deposition of the ultrathin Al_2O_3 coating layer on top of the cathode, the characteristic Al 2p and Ni $2p_{3/2}$ signals of different coating thicknesses of 2 nm and 5 nm were measured using XPS as a function of sputter etching time. The results are shown in Figure 1. For the pristine thin films, a strong Ni $2p_{3/2}$ signal can be detected at 855.2 eV, which is in good agreement with values reported in literature for Ni^{2+} in NCM.^[14,43,44] A weak Al 2p signal at around 74.2 eV is visible, which disappears with increasing etching time (Figure 1d). We therefore attribute this to a small amount of surface contamination.

For both coated samples, a strong Al 2p signal at around 74.4 eV is visible (Figure 1e,f), which shifts to lower binding energies during the first sputtering step. According to Maibach et al. this effect is related to the calibration on the C1s adventitious carbon species.^[45] Due to surface effects, the binding energies of this carbon species shift and therefore alter the position of other surface species when calibrated to the C1s signal. After removing this surface species and getting a constant signal for all species, the binding energy of the cleaned Al_2O_3 surfaces are 74.3 eV and 74.8 eV for the thin films coated with a 2 nm and 5 nm thin Al_2O_3 layer, respectively. These values are in good agreement with literature values for Al_2O_3 .^[46,47] Further sputtering leads to a decrease in the Al 2p signal intensity in both cases while the intensity of the Ni $2p_{3/2}$ signal and its satellite signals arise (Figure 1b,c). The energetic position of the Ni $2p_{3/2}$ signal at about 855.1 eV is again in good agreement with literature data of NCM.^[9,48,49] For the surface of a sample

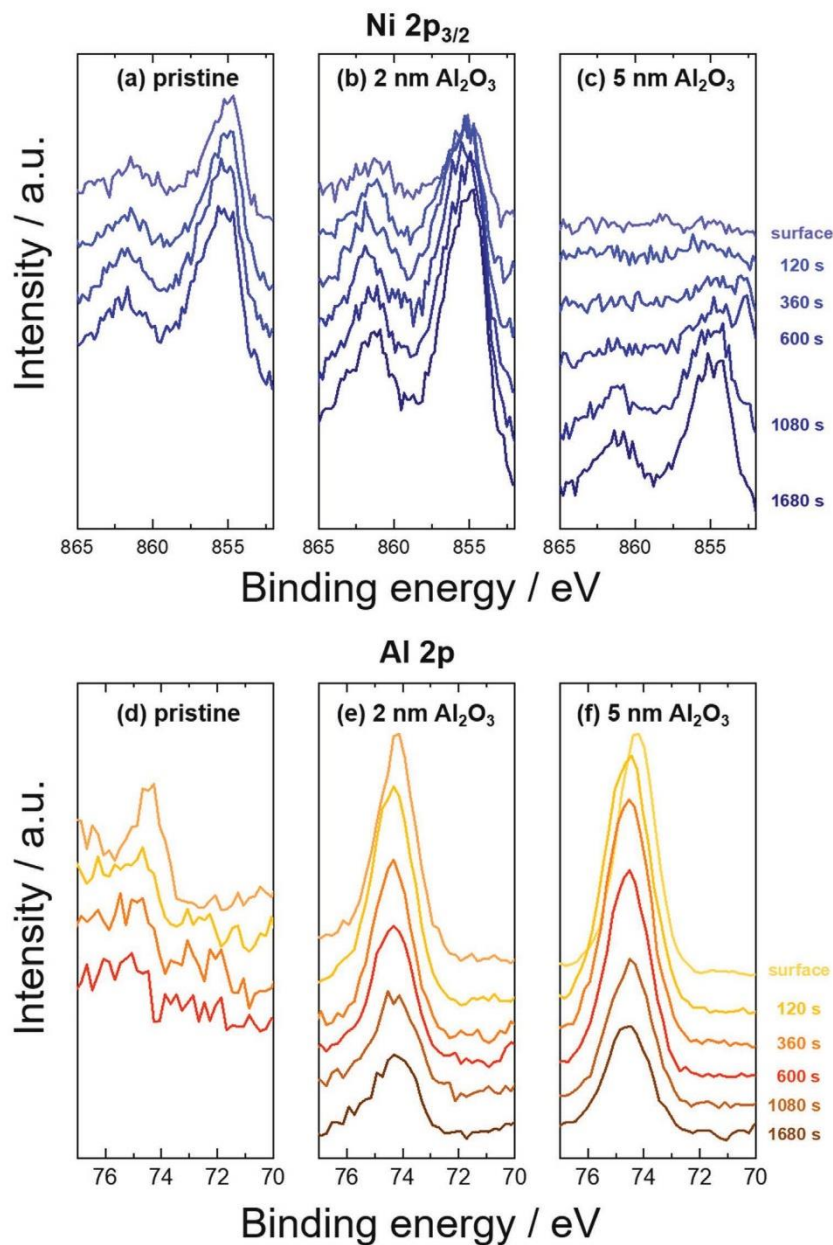


Figure 1. XPS analysis of a,d) the pristine thin film and the thin films coated with b,e) 2 nm and c,f) 5 nm alumina.

coated with a 5 nm thin layer of alumina and even after the first two sputter steps, no Ni 2p signals are measurable. It is worth noting that XPS is a surface sensitive method with a typical maximum analysis depth of 3–7 nm. However, the actual analysis depth depends on the material itself and initial and final state processes. The absence of a Ni 2p signal in case of the coated NCM thus shows a very high sensitivity to the first

few nanometers of the surface and confirms a complete and homogeneous coating of the thin films. In the case of the 2 nm coated sample (Figure 1b), the Ni 2p is observed even without a sputtering step, revealing that the coating layer is sufficiently thin, so that the photoelectrons of the NCM material can reach the analyser. We expect the ALD growth process to be the same for both layer thicknesses and therefore assume that the 2 nm

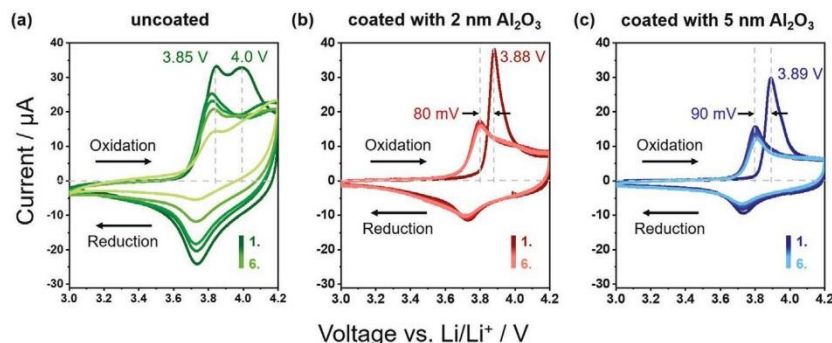


Figure 2. CV curves of a) the pristine NCM film and the NCM thin films coated with b) 2 nm and c) 5 nm alumina.

coated sample also exhibits a homogeneous Al_2O_3 coating of the surface. Overall, the XPS results indicate a successful coating of the NCM thin film cathodes.

2.2. Electrochemical Analysis of NCM Thin Films Coated with Al_2O_3

Electrochemical cycling of the pristine and coated thin film cathodes were performed against a metallic lithium anode using 1 M LiPF_6 in EC:DMC (1:1) as electrolyte. Cyclic voltammograms of the first six scans of the pristine and coated NCM thin films are shown in **Figure 2**. All CV curves show the typical oxidation (3.8 V) and reduction peaks (3.7 V) in a voltage range between 3.0 and 4.2 V, which are attributed to the $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{4+}$ redox couple of NCM111.^[43] For the uncoated sample shown in **Figure 2a**, the main oxidation peak during the first scan is shifted to a slightly higher potential (3.85 V), which is known to occur in NCM powder-based cells as well.^[50] However, more prominent is a second peak occurring in the anodic scan at around 4 V. Interestingly for the coated samples (**Figure 2b,c**) this peak is barely visible or completely vanishes. The origin of this peak at around 4 V may be attributed to reactions on the surface of the cathode material which no longer occur when the surface is coated with an inert material. In literature there are several explanations, which reaction may be responsible for the presence of the second oxidation peak. According to Chen et al. the peak at 4 V can be attributed to an additional phase transition during oxidation of NCM811. The first transition from the hexagonal layered phase to a monoclinic one is located at around 3.8 V, while the second transition, from the monoclinic to a second hexagonal phase, occurs at around 4.0 V.^[51] This behaviour is also found for NCM111 powder materials.^[51] Several studies confirm that an ultrathin coating of the cathode material inhibits the additional phase transition at around 4.0 V, which is in good agreement with our findings.^[52–54] Another possibility for the second oxidation peak in the CV of the uncoated thin films is the decomposition of the electrolyte happening at the surface. This would also explain why the corresponding peak is missing in the cathodic scan. In the cathodic scan, only one reduction peak at 3.73 V (lithiation) occurs. In combination with the oxidation peak visible at around 3.85 V (delithiation), these two peaks correspond to the $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{4+}$ redox pair. In the second cycle, the oxidation

peak of NCM is located at 3.81 V and therefore shifts to a lower voltage by 40 mV. This behaviour is typically observed during the first and second cycles of NCM. According to Kasnatscheew et al. the increase of the cell resistance in the first cycle can be explained by parasitic surface reactions, like electrolyte decomposition, but also by structural changes in the cathode material.^[55] With increasing cycling numbers, the oxidation peak starts to shift again to higher potentials by about 20–30 mV during the first five charge–discharge cycles, indicating an increase in the cell resistance and therefore implying the formation of a passivation layer on the surface of the cathode. During the first cathodic scan, a shift of roughly 10 mV to lower potentials is also visible for the reduction peak, starting at 3.73 V during the first scan. Consequently, the overpotential of the cell increases by roughly 40 mV during the first five charge–discharge cycles. During the first cycles, the current decreases significantly, starting with an oxidation peak current of 33 μA during the first cycle and dropping to 9 μA during the fifth cycle. The decrease in current with each cycle is accompanied by a loss in capacity, further indicating the formation of a decomposition layer.

The cathode thin film coated with 2 nm Al_2O_3 (**Figure 2b**) shows a sharp and prominent peak at 3.88 V in the first anodic scan which indicates a significant higher overpotential compared to the uncoated samples, where the peak is located at 3.85 V during the first cycle. The high overpotential of 80 mV is attributed to the higher resistance arising from the delithiated Al_2O_3 coating layer as lithium needs to diffuse through the coating layer into the electrolyte during charging. However, as for the uncoated sample, the peak shifts to lower potentials (3.8 V) for the subsequent cycles indicating the lithiation of the Al_2O_3 coating accompanied with an improved conductivity for Li^+ . For the subsequent anodic scans, a nearly identical behavior with an oxidation peak occurring at approximately 3.8 V is found. The same holds for the cathodic part, which reaches a maximum at 3.73 V. Minor polarisation during subsequent cycling indicates only a minimal increase in the cell resistance. As shown in **Figure 2c**, a comparable behavior is also found for the cathode thin film coated with a 5 nm thin Al_2O_3 surface layer. The first anodic peak reaches its maximum at 3.89 V, that is, at a slightly higher overpotential of 90 mV. The even higher overpotential is mainly attributed to the higher resistance of the thicker coating layer. However, as for the 2 nm coated cell, the anodic peak of the second cycle exhibits

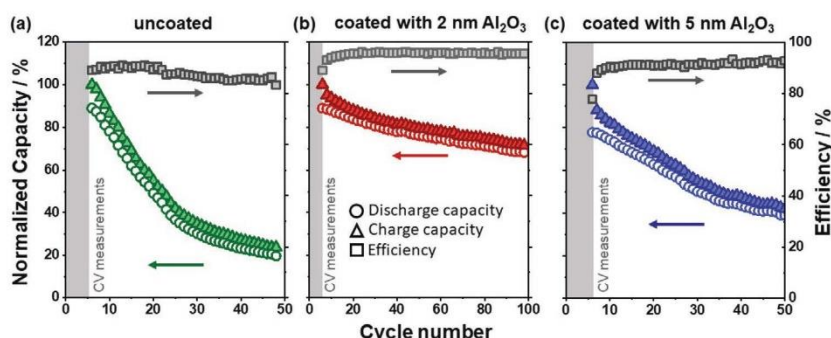


Figure 3. a) Cycling performance tests of a pristine NCM film (green) b) a sample coated with 2 nm (red), and c) 5 nm (blue) alumina after CV measurement. The coulombic efficiency of each cell is displayed in grey. Voltage profiles can be found in Figure S1, Supporting Information.

its maximum at 3.8 V, while for the following cycles, the peak shifts to a slightly higher potential of 3.81 V. This corresponds to the shift of the reduction peak from 3.73 to 3.72 V observed of the cathodic scan during the first six cycles. In both coated thin films, there are minor to no traces of a second oxidation peak around 4.0 V as observed for the uncoated thin film cathode. As mentioned before, this oxidation peak is attributed to surface reactions and/or to an additional phase transition of the active material, which are hindered by the coating with alumina. After the CV measurements, the cycling stability of the thin films were measured at a rate of 0.1 C in a potential window between 3.0 and 4.2 V as shown in Figure 3. The thin films exhibit capacity values of about 60–80 mAh g⁻¹, which is significantly lower compared to powder NCM cathodes typically showing capacities in the range of 160–170 mAh g⁻¹.^[56] The reason is that the NCM thin films possess a lower electrochemical active surface area compared to powder materials and contain no additional additives. Comparable results were also reported by Philipp et al. who investigated the electrochemical properties of sputtered NCM thin films.^[44] Furthermore, it has to be noted that the electrochemical cycling of the cathodes was preceded by a cyclic voltammetry (CV) analysis (grey region in Figure 3), resulting in differences in the initial capacity of the first cycling after the CV measurements. Thus, for better comparison of the cycling behaviour, Figure 3 shows the normalized capacity of each cell. For the pristine NCM thin films (Figure 3a), a significant capacity fading is observed. During the first 20 cycles after the CV measurement, the capacity significantly decreases and reaches only 36.5% of the initial capacity, while the overall efficiency remains constant at about 89%. During the 42nd cycle, the cell further drops to about 23 % of the capacity of the first cycle, and finally breaks down in the consecutive charging step. For the thin film cathode coated with 5 nm alumina, a comparable behavior is observed in the first cycles as shown in Figure 3c. However, the capacity fading during cycling is less pronounced and it retains roughly 50 % of its initial discharge capacity up to the 50th cycle. In contrast, the thin film cathode with 2 nm alumina coating (Figure 3b) shows a significantly higher discharge capacity in the beginning of the cycling procedure. Furthermore, the capacity fading is even more suppressed as the thin film reaches 75 % after the 100th cycle. The efficiency of the cathode coated with 2 nm Al₂O₃, which

reaches values of around 97%, also exceeds the efficiency of the 5 nm coated thin film (~92%). These results confirm the beneficial effect of the alumina coating on the electrochemical performance and indicate that an optimized coating thickness is also crucial for improving cycling stability and rate capability in agreement with results reported for powder samples.^[57,58] The decay of capacity is also evident in the rising polarisation with increasing cycling number (Figure S1, Supporting Information) as discussed above.

The beneficial effect of the coating on the long term cycling is also reflected in the cell resistance, which was estimated from the CV as shown in Figure S2, Supporting Information. While the overall cell resistance of the uncoated sample increases rapidly during cycling, a strong increase of the resistance occurs only during the first cycle due to the Al₂O₃ coating. In the subsequent cycles, the increase in resistance is less pronounced also confirming the suppression of undesired surface reactions. The resistance of the thin film coated with 5 nm Al₂O₃ also rises sharply during the first cycle followed by a linear increase with a larger slope than the 2 nm coated sample as also evident in the cycling data (Figure 3). In agreement with the CV data shown in Figure 2, these results clearly demonstrate that coating with an ultrathin layer of alumina improves the cell performance up to a critical layer thickness in accordance with results from powder-based cathodes reported in literature.^[59] The comparably low increase of the polarization during cycling in case of the coated samples also shows only minor CEI formation and therefore only a minor increase of the overall cell resistance.

2.3. Structural Characterization of NCM Thin Films Before and After Electrochemical Treatment

To correlate the electrochemical performance with the structural changes of the cathode material, a thorough structural analysis of uncoated and coated cathode thin films was conducted. To enable a direct comparison of the structural properties after cycling, pristine and coated cathodes were disconnected and disassembled after 25 cycles at a discharge state of 3 V. Subsequently, the cathode thin films were rinsed multiple times with electrolyte solution (EC:DMC 1:1) to clean it

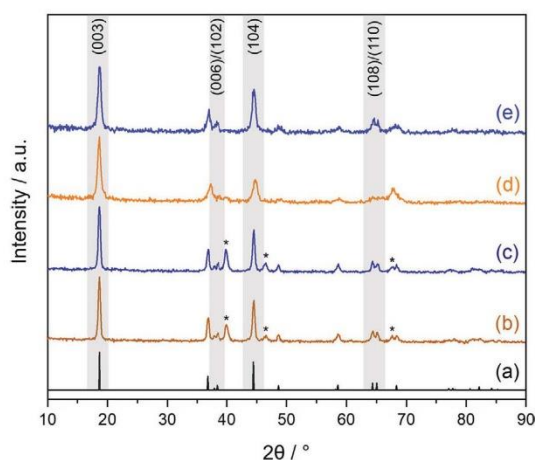


Figure 4. Comparison of the X-ray patterns of spin-coated NCM thin films before and after electrochemical cycling. a) Reference for NCM111 (black, PDF code: 98 015 7146) b) Uncoated and c) coated (5 nm Al_2O_3) NCM thin films before electrochemical cycling. d) Uncoated and e) coated (5 nm Al_2O_3) NCM thin films after electrochemical cycling. Additional reflections (*) arise from the underlying Pt layer.

from residual conductive salt and separator parts. As no significant difference in their structural properties was observed for the thin films coated with 2 and 5 nm alumina, only the sample coated with 5 nm alumina will be discussed in the following. Exemplary results of the cathode coated with 2 nm Al_2O_3 are shown in Figure S3, Supporting Information. Figure 4 displays the XRD patterns of the pristine thin film and the thin film cathode coated with 5 nm Al_2O_3 before and after electrochemical treatment, respectively. For all four samples, the diffraction lines corresponding to the rhombohedral $\alpha\text{-NaFeO}_2$ crystal system with the $R\bar{3}m$ space group are visible. All additional reflections can be attributed to the underlying platinum layer, which functions as current collector. While the patterns of the as-prepared samples are nearly identical independent of the coating layer, differences in shape and intensities of the prominent reflexes are found after the electrochemical treatment. In case of the uncoated thin films the intensity of the (104) reflex after cycling is reduced compared to the prominent (003) reflex. Furthermore, both the (006)/(102) and the (108)/(110) doublets disappear. In case of the coated thin film deterioration of the (006)/(102) doublet is also observable after cycling, however, the (108) and (110) reflexes are still distinguishable. According to literature it is possible to estimate the degree of ordering of the layered structure by the degree of splitting of the (006)/(102) and the (108)/(110) doublets.^[60] The clear splitting of the doublets in the uncycled samples (b,c) indicates a good hexagonal ordering of the layered structure in both cases, which is of significant importance for use as a cathode material.^[44,60,61] In case of the coated thin film (e) the degree of splitting deteriorates after cycling, indicating a loss of ordering, whereas the uncoated and cycled cathode (d) seems to have lost it completely.

To further investigate the changes of the structural properties during electrochemical treatment, Raman spectroscopy

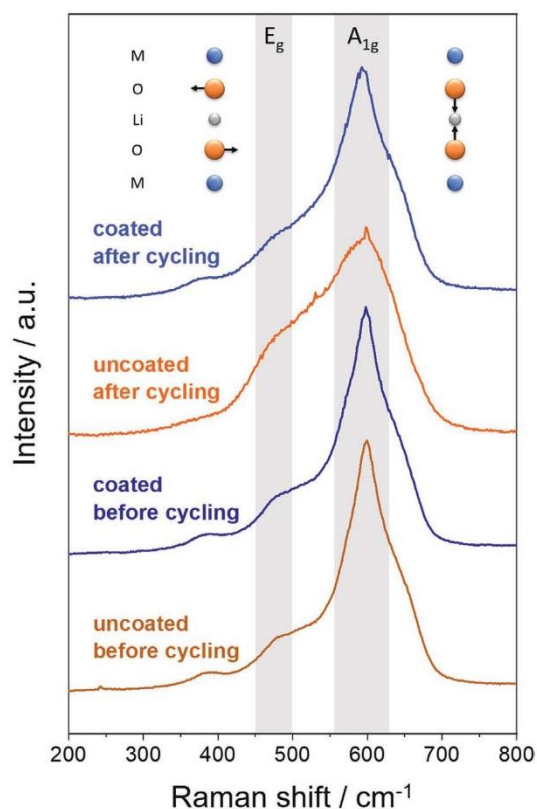


Figure 5. Raman spectra of uncoated and coated (5 nm Al_2O_3) NCM thin film cathodes before and after electrochemical cycling. The characteristic E_g and A_{1g} modes are marked in grey.

of the coated and uncoated thin film cathodes was performed before and after electrochemical cycling. The Raman spectra of all thin films analyzed are shown in Figure 5. For all thin film cathodes, two broad bands are visible, the A_{1g} band at about 600 cm^{-1} corresponding to in-plane vibrations $\delta(\text{O-M-O})$ and the E_g band at about 480 cm^{-1} corresponding to out-of-plane vibrations of the MO_6 polyhedra.^[62] A sharp deconvolution, like for LCO, of the two bands is difficult as the spectrum of NCM is generated by overlapping bands at 474 cm^{-1} , 554 cm^{-1} (Ni-O), 594 cm^{-1} (Mn-O), 486 cm^{-1} , and 596 cm^{-1} (Co-O) of the different vibrations of the transition metal oxygen bonds within the hexagonal lattice.^[63,64] The presence of bands other than the E_g and A_{1g} bands may indicate a lower local symmetry potentially arising from complex $(\text{Ni/Co/Mn})\text{-O}$ bonding or modes stemming from Mn-O interactions (e.g., the mode around 630 cm^{-1}).^[62,65] The E_g and A_{1g} bands further confirm the successful synthesis of phase-pure crystalline material. Comparing the Raman spectra of the uncoated and coated thin films before cycling, no signature of the coating is detectable indicating that the Al_2O_3 coating is too thin to be detected and/or amorphous. However, after cycling, the Raman spectra of the uncoated thin film exhibits differences compared to the spectrum of the coated one. While the intensity ratio of the E_g and

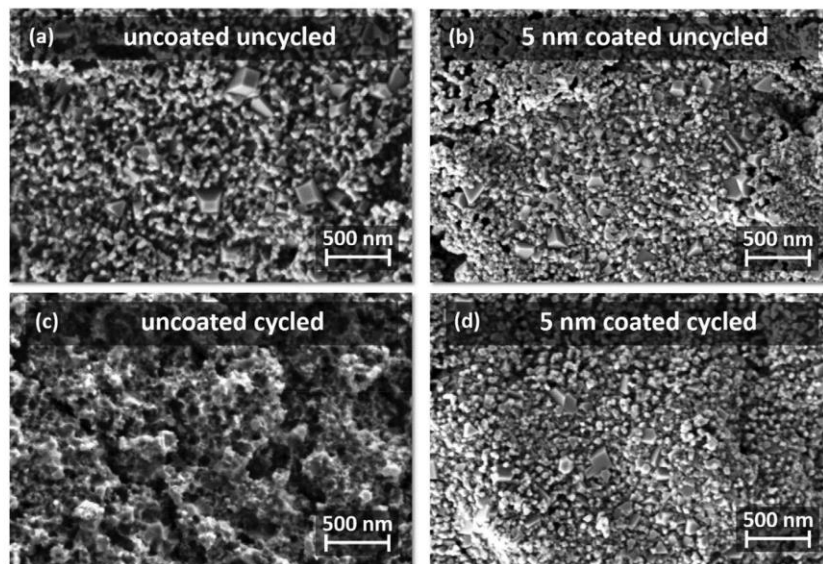


Figure 6. HRSEM images of the surface of an a) uncoated and b) 5 nm coated NCM thin film before cycling. The c) uncoated and d) coated thin films after cycling.

the A_{1g} mode of the coated thin films after cycling is comparable to the ratio before cycling, the A_{1g} mode of the uncoated thin film is significantly attenuated compared to its uncycled counterpart. Thus, the Raman measurements also support the loss of ordering in the structure as already confirmed by the GIXRD measurements. This reduced ordering is another indicator for the decaying capacity within the uncoated sample.

Figure 6 shows the HRSEM images of the uncoated and coated thin films before and after electrochemical cycling. As seen in Figure 6a, the pristine NCM thin film exhibits a homogenous distribution of crystallites on the surface with diameters ranging between 90 and 550 nm. Some of these crystallites seem to be sintered together while other appear to lie loosely on the surface. Most of the crystallites have a cuboctahedrons or cuboctahedron-like shape, exposing different crystal facets at their surfaces. While most of the crystallites are comparable in size and shape, some are elongated or flattened. EDX measurements confirm a homogenous distribution of the transition metals and the expected stoichiometry of $\text{LiNi}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{O}_2$. There is no evidence of cluster formation of certain elements (Figure S4, Supporting Information). As shown in Figure 6b, coating of the thin film with Al_2O_3 using ALD does not change the surface morphology. This is expected as ALD is well known as deposition technique, which allows the deposition of uniform and homogeneous coatings with a precise control of the layer thickness even in case of porous thin films.^[66–68] After cycling, the coated NCM thin film (Figure 6d) shows no significant difference compared to the pristine sample, while for the uncoated thin film (Figure 6c), changes of the surface morphology are clearly visible. Cracks formed at the surface and it appears as if the particles on the surface became porous. All in all the surface looked damaged, most likely due to corrosion reactions as mentioned before. As the coated thin film shows

no changes in surface morphology, reactions causing structural changes seem to be prohibited by the coating layer (Figure 6d). No cracks are visible on the big crystallites that would indicate a swelling and shrinking due to the cycling treatment. Overall, the coating is beneficial for the structural integrity of the thin film during cycling and hinders the degradation of the cathode material.

The surface properties of the thin films were additionally investigated using AFM, as shown in **Figure 7**. In agreement with the results obtained using HRSEM, the AFM measurements reveal that the ALD coating of the thin films does not change the surface morphology significantly. The surface roughness of the uncoated (Figure 7a) thin film cathode is in a range between 26 and 30 nm while for the Al_2O_3 coated thin film cathode (Figure 7b), a comparable roughness of 24 to 29 nm is determined. Filling of small interparticular gaps during the ALD deposition process explains the minor deviation. However, one can clearly identify the crystallites already observed in the SEM pictures. After cycling, AFM measurements further clearly support that the surface topography changes significantly for the sample without the Al_2O_3 protective layer. As shown in Figure 7c, the uncoated thin film after cycling has a rough and bulky surface with maximum height deviations of around 1.6 μm (note here the difference in the scale for Figure 7c compared to the other AFM images) and exhibits an increased surface roughness of 88 to 95 nm. For the coated and cycled thin film shown in Figure 7d, only a minor increase of the surface roughness is detected (25 to 32 nm). This roughening is probably caused by partial corrosion of the top layer of the coating due to the HF stemming from the electrolyte. Except for the as-prepared cathode thin film after cycling, the roughness of all samples are in a comparable range as other thin film cathodes deposited with PVD methods (10–60 nm).^[69]

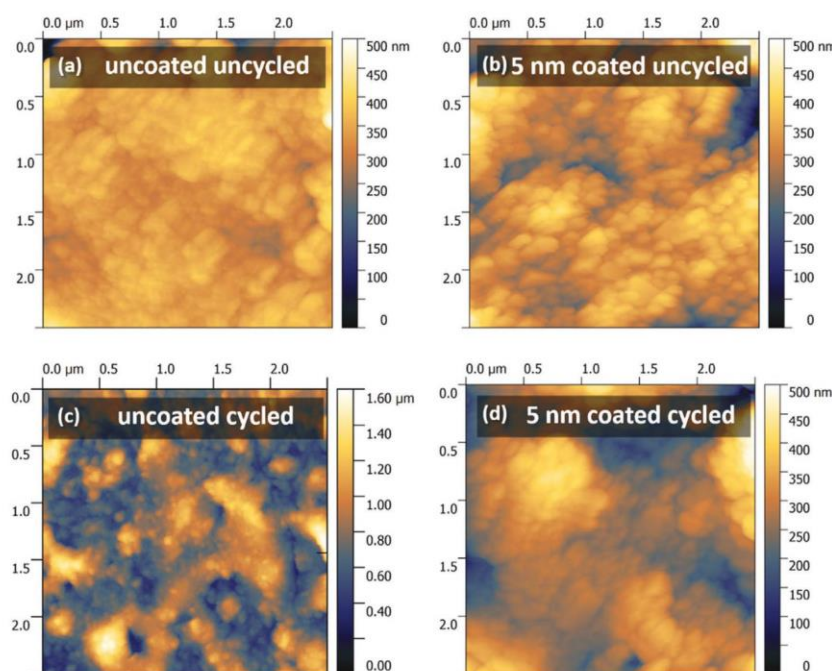


Figure 7. Topographic analysis of an a) uncoated and b) a 5 nm Al_2O_3 coated NCM thin film before cycling and of c) uncoated and d) an Al_2O_3 coated NCM thin film after cycling using AFM.

Xia et al. postulates that a rougher surface is beneficial for the cycling behaviour due to a larger electrochemical active surface in contact with the electrolyte.^[70]

2.4. Post-Mortem XPS Analysis of the Coated and Uncoated Cycled Samples

To investigate the beneficial effect of the coating layer in more detail, post-mortem XPS analysis of the uncoated and coated cathode surface was performed after electrochemical cycling. As a first insight into the surface properties of the thin film cathodes after cycling, the F1s XPS signal of the uncoated and coated cathodes were investigated as shown in **Figure 8**. It is worth noting here, that since neither binder like polyvinylidenefluorid (PVDF) nor other additives were used for the electrode preparation, it is possible to analyse the reaction products of the decomposition reaction between the electrolyte and the cathode active material without the influence of carbon additives or binder.

Figure 8a displays the F1s signal of the uncoated sample, which exhibits two prominent peaks at 685.0 eV (orange) and 687.7 eV (blue). Further deconvolution reveals another species at around 686.2 eV (green). The species at around 685.0 eV (orange) is typically associated with LiF.^[71–73] A closer look at the missing signal in the Li1s region (inset in Figure 8a) however contradicts the presence of LiF on the surface. It is more likely that this peak originates from a NiF_2 -species with a binding energy of around 685.1 eV.^[73,74] The binding energy of

around 686.2 eV (green) is addressed to MnF_2 species which are typically centred at around 686.1 eV.^[75,76] The third resolved peak, identified at around 687.7 eV (blue), is attributed in literature to the formation of either Li_xPF_y , $\text{Li}_x\text{PF}_y\text{O}_z$ or fluorinated carbon species which are typically observed in a similar range and therefore hard to distinguish.^[9,19,77] All these results confirm the degradation of the electrolyte, followed by the corrosion of the cathodes surface due to HF which is evident due to the presence of the MnF_2 and NiF_2 species.^[78] For the thin films coated with 2 nm (Figure 8b) and 5 nm Al_2O_3 (Figure 8c), the peak at 685.0 eV (orange) is also visible but both samples exhibit a shoulder which can be fitted by a species centred at around 686.9 eV (grey). In case of the coated thin films, the orange peak can be attributed to the binding energy of fluorine in LiF since there is a clear signal in the associated Li spectrum (insets in Figure 8b,c).^[34–36] The second peak found at ≈ 686.9 eV (grey) is addressed to the binding energy of AlF_3 (686.5 eV).^[73]

Our XPS analysis reveals the benefit of using a binder and additive free 2D cathode model system compared to typical powder-based cathodes. Most powder-based systems need conductive additives and binders like PVDF to become electrochemically cyclable. The signals of PVDF contributing to the F1s spectrum in the XPS analysis overshadow the metal fluoride species like NiF_2 or MnF_2 and thus, making a proper analysis of these fluoride species nearly impossible.^[9,14] As LiF is expected to be found in the cathode–electrolyte interface (CEI) of a LIB at 685.0 eV, XPS signals originating from metal fluoride species such as NiF_2 or MnF_2 may be attributed to LiF by

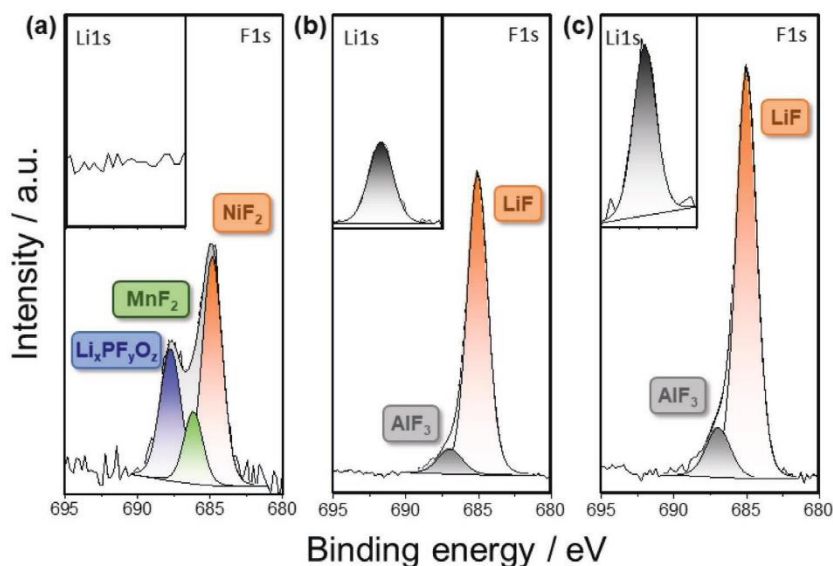


Figure 8. Post-mortem XPS analysis of cycled NCM thin film cathodes a) without coating and films coated with b) 2 nm and c) 5 nm alumina. For better visualization, the spectrum of the uncoated sample was 3x magnified.

mistake, without verifying the existence of the corresponding Li1s signal. Furthermore, with our model system, we could prove that cations are not only dissolved into the electrolyte, which is widely known in literature,^[10,18,79–81] but also that the corrosion products are incorporated into the CEI. This offers the possibility to analyse the corrosion products even after washing the cathode with EC:DMC (1:1) to remove residuals from the electrolyte or separator.

In case of the alumina coated samples, the absence of a PVDF signal makes it easier to spot the fluoride species bound to aluminium as a clear shoulder in the overall F1s signal. Martens et al. did a similar analysis on powder samples, showing the difficulties in analysing the F1s spectrum when working with PVDF.^[82] The fluorination of the Al_2O_3 observed in the XPS analysis is in good agreement with literature where it is known that an ultrathin alumina layer scavenges the corrosive fluorine species, protecting the cathode underneath.^[53,54,59] Additionally, the XPS results confirm that the coating layer prevents the decomposition of the cathode active material as evident by the absence of the XPS signals corresponding to MF_n ($\text{M} = \text{Ni}, \text{Mn}$) species. It also seems that the alumina layer prevents the incorporation of Li_xPF_y or $\text{Li}_x\text{PF}_y\text{O}_z$ into the CEI as there are also no signals of those species evident. The increased formation of LiF is also related to the protective coating with Al_2O_3 . In a recent study, the group of Jeff Dahn proposes a spontaneous reaction of the hexafluorophosphate (PF_6^-) species when it is getting in contact with the oxide coating of cathode materials:^[83]



The as-produced LiPO_2F_2 is well known in literature to promote the lifetime and cycling stability of LiPF_6 liquid electrolyte

based battery cells,^[84–86] and it is responsible for the formation of LiF on the cathodes surface as observed for the coated thin films shown in Figure 8.^[87]

3. Conclusions

In this paper, we present a versatile solution-based synthesis route to prepare thin film NCM111 cathodes via spin-coating deposition. The as-prepared films are phase-pure and exhibit a crystalline structure comparable to powder NCM. The smooth surface with a roughness of about 20–30 nm allows a detailed analysis of the composition and the morphology of the electrode–electrolyte interface before and after cycling using surface sensitive techniques like XPS and AFM. Also, the beneficial effect of an alumina coating of a few nanometers' thickness on electrochemical performance of NCM cathode materials is observed. While the as-prepared thin films show a poor cycling stability accompanied with side reactions related to the surface, the electrochemical performance was significantly improved by the coated layer. A thorough structural analysis on the pristine and Al_2O_3 coated cathodes before and after electrochemical cycling reveal that the coated cathodes exhibit only minor structural changes after cycling compared to their uncycled counterparts in agreement with results from powder-based electrodes. Only in case of the uncoated cathodes, changes of the crystal structure occur during cycling as confirmed by GIXRD and Raman spectroscopy. Furthermore, HRSEM and AFM investigations reveal that the uncoated thin films suffer from corrosion and mechanical damaging due to crack formation and an increase in surface roughness. Post-mortem analysis of the cathode–electrolyte interface using XPS confirms the degradation of the cathode by the presence of characteristic NiF and

MnF signals. In contrast, only signals originating from LiF and AlF species are found for the coated thin film cathodes. This confirms that the coating scavenges the fluorine species and hinders structural degradation of the cathode. Thus, our results demonstrate the successful deposition of NCM thin film cathodes, which act as a suitable model systems to characterize the interphase properties, interfacial reactions, as well as degradation mechanisms between NCM active material and liquid electrolyte using surface-sensitive techniques such as XPS and AFM. In future, in situ measurements are conceivable, which will enable a direct investigation of the formation of the cathode–electrolyte interface during electrochemical cycling.

4. Experimental Section

Preparation of the Precursor Solution: The precursor solution for the spin coating process was prepared by dissolving stoichiometric amounts of lithium nitrate ($\text{LiNO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 99.99 %), nickel (II) nitrate hexahydrate ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$, 99.999 %), cobalt (II) nitrate hexahydrate ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$, 99.999 %), and manganese (II) nitrate tetrahydrate ($\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$, 99.99 %) in a mixed solvent of deionized water (0.5 mL) and ethanol (3.5 mL). The high amount of ethanol increases the wettability of the substrate during spin coating while water increases the solubility of the compounds. 2.25 mmol of each transition metal nitrate and 2.5 mmol of lithium nitrate were added to the solvent mixture and kept stirring for 10 min. The 10% higher amount of lithium was used to compensate for lithium losses during the heat treatment steps. Subsequently, 150 mg of polyvinylpyrrolidone (PVP, average molecular weight of 40 000) was added to increase the viscosity of the solution. All chemicals were purchased from Sigma–Aldrich. The as-prepared transparent solution had a red–violet colour and showed no sign of precipitates even after weeks of storage. After preparation, the solution was stirred for several hours before deposition to ensure proper mixing.

Thin Film Preparation and Coating: The spin coating process was conducted in a clean room to provide a controlled atmosphere and to avoid comet streaks in the films due to dust particles. Prior to the spin coating, 10 mm x 10 mm x 0.5 mm sapphire (0001) substrates were coated with a 100 nm Pt layer as back electrode using sputter deposition. In the first step, the precursor solution was spin-coated onto the substrates at 3,000 rpm for 45 s. The as-prepared films were heated at 400 °C for 4 min on a hotplate and subsequently cooled down to room temperature. To increase the thickness of the thin film cathodes, the deposition was repeated two additional times. After the final deposition, the films were calcined in an oven at 700 °C for 5 h under atmospheric conditions (10 K min⁻¹ heating rate). Afterward, the as-prepared thin film cathodes (Figure S5, Supporting Information) were stored in an Ar glovebox until further use. To investigate the influence of an ultrathin surface coating with varying thickness on the electrochemical performance, NCM samples were coated with a thin Al_2O_3 film using atomic layer deposition (ALD), which enables a homogeneous coating even of porous samples.^[66,67,88] The ALD deposition was carried out in a PicoSun R200 ALD reactor using trimethylaluminum (TMA, STREM chemicals inc., min. 98%) as precursor and deionized water as reactant for TMA to form the oxide layer. During deposition, the reactor was kept at 150 °C with an intermediate space flow of 150 sccm nitrogen between reactor and vacuum pump. To access the influence of the coating thickness on the electrochemical performance, different thin films were coated using 20 and 50 ALD cycles, respectively. To determine the Al_2O_3 film thickness, a Si wafer was placed inside the reaction chamber together with each of the NCM thin films serving as a reference. Using X-ray reflectometry (XRR), the thicknesses of the coating layer were determined to be 2 and 5 nm, respectively.

Structural Characterization: Microstructural analysis of the thin film cathodes was done by Raman spectroscopy and grazing incident X-ray diffraction (GIXRD). Raman spectroscopy was carried out using a Leica

top-illuminating bright field microscope with a Leica 50 $\times$ /0.75 NA objective and a Renishaw InVia spectrometer. Measurements were done at room temperature between 200 and 800 cm⁻¹ with an Arion laser ($\lambda_{\text{laser}} = 514.5 \text{ nm}$) and a resolution of 2 cm⁻¹. The laser power never exceeded 5 mW during the measurement. A Panalytical X'Pert Pro MRD with $\text{CuK}\alpha$ radiation (40 kV, 40 mA, $\lambda_{\text{CuK}\alpha} = 1.542 \text{ \AA}$) was used to measure the thin films at an incident beam angle of $\omega = 1$ between $2\theta = 10\text{--}90^\circ$. For the structural and elemental analysis of the surface, a Zeiss SMT Merlin high-resolution Schottky field-emission scanning electron microscope (HRSEM) equipped with an X-MAX Extreme EDS detector (Oxford Instruments) was utilized. The morphology of the surface was investigated using a Bruker Multimode 8 atomic force microscope (AFM) with a ScanAsyst cantilever and the eponymous modus. From the AFM measurements, the average surface roughness of each sample was determined after the DIN ISO 4287 norm using an average of five different measurements. To confirm the coating of the samples, X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) was carried out on a PHI5000 Versa Probe II. The samples were transferred under Ar atmosphere into the XPS system using a transfer vessel. Analysis was performed using a monochromatic Al K α source ($h\nu = 1486.6 \text{ eV}$, 50 W) having a spot diameter of 200 μm . To avoid charging effects, a dual beam charge neutralizer was used. Depth profiles were achieved by using an Ar⁺ sputter beam (0.5 kV, 0.5 μA , $(2 \times 2) \mu\text{m}^2$). All spectra were calibrated in relation to the signal of adventitious carbon (284.8 eV).

Electrochemical Characterization: The pristine and coated NCM cathodes were assembled in a pouch bag setup in an Ar filled glovebox ensuring oxygen and water levels below 1 ppm. Metallic lithium was used as a counter and reference electrode, the NCM thin films were used as working electrode. The electrodes were separated by a Whatman glass fibre separator (GFA) soaked with 50 μL of electrolyte. As electrolyte 1 M LiPF₆ as conducting salt in EC/DMC (LP30, battery grade, $\leq 15 \text{ ppm}$, Sigma–Aldrich) was used. Electrochemical analyses were performed using a VMP3 battery cycling systems by Biologic. Before each measurement, the open-circuit potential was recorded for 30 min to ensure equilibrium inside the cell. The galvanostatic cell cycling tests were conducted with upper and lower cutoff voltages of 4.2 V versus Li/Li⁺ and 3.0 V versus Li/Li⁺. Cyclic voltammetry (CV) measurements were recorded at a scan rate of 0.1 mV s⁻¹ in a voltage range between 3.0 and 4.2 V versus Li/Li⁺. All electrochemical experiments were carried out at room temperature. For the post-mortem characterization, the electrochemical cells were disassembled, the cathode films were rinsed five times with DMC, and subsequently dried at 60 °C for 18 h.

Supporting Information

Supporting Information is available from the Wiley Online Library or from the author.

Acknowledgements

H.H. and M.T.E. thank the German Federal Ministry of Education and Research (BMBF) for funding of the NanoMatFutur project NiKo (03XP0093) as well as Felix Walther for helping in the interpretation of the XPS measurements.

Open access funding enabled and organized by Projekt DEAL.

Conflict of Interest

The authors declare no conflict of interest.

Data Availability Statement

Research data are not shared.

Keywords

cathode materials, coatings, lithium ion batteries, spin-coating, thin film model systems

Received: November 26, 2020
Revised: February 2, 2021
Published online: March 1, 2021

- [1] Y. Ding, R. Wang, L. Wang, K. Cheng, Z. Zhao, D. Mu, B. Wu, *Energy Procedia* **2017**, 105, 2941.
- [2] Y. Ding, D. Mu, B. Wu, R. Wang, Z. Zhao, F. Wu, *Appl. Energy* **2017**, 195, 586.
- [3] A. Manthiram, B. Song, W. Li, *Energy Storage Mater.* **2017**, 6, 125.
- [4] J. Kim, H. Ma, H. Cha, H. Lee, J. Sung, M. Seo, P. Oh, M. Park, J. Cho, *Energy Environ. Sci.* **2018**, 11, 1449.
- [5] K. Mizushima, P. C. Jones, P. J. Wiseman, J. B. Goodenough, *Solid State Ionics* **1981**, 3–4, 171.
- [6] N. Nitta, F. Wu, J. T. Lee, G. Yushin, *Mater. Today* **2015**, 18, 252.
- [7] W. Li, B. Song, A. Manthiram, *Chem. Soc. Rev.* **2017**, 46, 3006.
- [8] E. Markevich, G. Salitra, D. Aurbach, *ACS Energy Lett.* **2017**, 2, 1337.
- [9] K. Edström, T. Gustafsson, J. O. Thomas, *Electrochim. Acta* **2004**, 50, 397.
- [10] N. P. W. Pieczonka, Z. Liu, P. Lu, K. L. Olson, J. Moote, B. R. Powell, J.-H. Kim, *J. Phys. Chem. C* **2013**, 117, 15947.
- [11] C. L. Campion, W. Li, B. L. Lucht, *J. Electrochem. Soc.* **2005**, 152, A2327.
- [12] S. Nowak, M. Winter, *Acc. Chem. Res.* **2018**, 51, 265.
- [13] R. Hausbrand, G. Cherkashinin, H. Ehrenberg, M. Gröting, K. Albe, C. Hess, W. Jaegermann, *Mater. Sci. Eng., B* **2015**, 192, 3.
- [14] L. Baggetto, D. Mohanty, R. A. Meisner, C. A. Bridges, C. Daniel, D. L. Wood, N. J. Dudney, G. M. Veith, *RSC Adv.* **2014**, 4, 23364.
- [15] H. M. K. Sari, X. Li, *Adv. Energy Mater.* **2019**, 9, 1901597.
- [16] K. Tasaki, K. Kanda, S. Nakamura, M. Ue, *J. Electrochem. Soc.* **2003**, 150, A1628.
- [17] S. F. Lux, I. T. Lucas, E. Pollak, S. Passerini, M. Winter, R. Kostecki, *Electrochem. Commun.* **2012**, 14, 47.
- [18] M. Evertz, F. Horsthemke, J. Kasnatscheew, M. Börner, M. Winter, S. Nowak, *J. Power Sources* **2016**, 329, 364.
- [19] L. Lang, M. S. D. Dharma, K. Kleiner, L. Riekehr, L. Mereacre, M. Ávila Pérez, V. Liebau, H. Ehrenberg, *J. Power Sources* **2016**, 326, 397.
- [20] A. M. Haregewoin, A. S. Wotango, B. Hwang, *Energy Environ. Sci.* **2016**, 9, 1955.
- [21] T. He, Y. Lu, Y. Su, L. Bao, J. Tan, L. Chen, Q. Zhang, W. Li, S. Chen, F. Wu, *ChemSusChem* **2018**, 11, 1639.
- [22] C. C. Wang, A. Manthiram, *J. Mater. Chem. A* **2013**, 1, 10209.
- [23] C. Qin, J. Cao, J. Chen, G. Dai, T. Wu, Y. Chen, Y. Tang, A. Li, Y. Chen, *Dalton Trans.* **2016**, 45, 9669.
- [24] Z. Chen, D. Chao, J. Lin, Z. Shen, *Mater. Res. Bull.* **2017**, 96, 491.
- [25] R. S. Negi, S. P. Culver, A. Mazilkin, T. Brezesinski, M. T. Elm, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2020**, 12, 31392.
- [26] S. T. Myung, K. Izumi, S. Komaba, Y. K. Sun, H. Yashiro, N. Kumagai, *Chem. Mater.* **2005**, 17, 3695.
- [27] H.-M. Cho, M. V. Chen, A. C. MacRae, Y. S. Meng, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2015**, 7, 16231.
- [28] W. Cho, S. M. Kim, J. H. Song, T. Yim, S. G. Woo, K. W. Lee, J. S. Kim, Y. J. Kim, *J. Power Sources* **2015**, 282, 45.
- [29] J. Cho, Y. J. Kim, B. Park, *Chem. Mater.* **2000**, 12, 3788.
- [30] D. Wang, X. Li, Z. Wang, H. Guo, Y. Xu, Y. Fan, *Electrochim. Acta* **2016**, 196, 101.
- [31] D. Zuo, G. Tian, X. Li, D. Chen, K. Shu, *J. Alloys Compd.* **2017**, 706, 24.
- [32] W. Sun, M. Xie, X. Shi, L. Zhang, *Mater. Res. Bull.* **2015**, 61, 287.
- [33] M. R. Laskar, D. H. K. Jackson, S. Xu, R. J. Hamers, D. Morgan, T. F. Kuech, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2017**, 9, 11231.
- [34] C. Jacob, T. Lynch, A. Chen, J. Jian, H. Wang, *J. Power Sources* **2013**, 241, 410.
- [35] J. B. Bates, N. J. Dudney, B. J. Neudecker, F. X. Hart, H. P. Jun, S. A. Hackney, *J. Electrochem. Soc.* **2000**, 147, 59.
- [36] P. J. Bouwman, B. A. Boukamp, H. J. M. Bouwmeester, H. J. Wondergem, *J. Electrochem. Soc.* **2001**, 4, A311.
- [37] H. Xia, L. Lu, G. Ceder, *J. Power Sources* **2006**, 159, 1422.
- [38] T. Kwon, T. Ohnishi, K. Mitsuishi, T. C. Ozawa, K. Takada, *J. Power Sources* **2015**, 274, 417.
- [39] B. Yan, J. Liu, B. Song, P. Xiao, L. Lu, *Sci. Rep.* **2013**, 3, 3332.
- [40] M. Strafel, H. Leiste, K. Seemann, H. J. Seifert, S. Ulrich, *Vacuum* **2016**, 131, 240.
- [41] N. D. Phillip, R. E. Ruther, X. Sang, Y. Wang, R. R. Unocic, A. S. Westover, C. Daniel, G. M. Veith, *ACS Appl. Energy Mater.* **2019**, 2, 1405.
- [42] R. Ruess, S. Schweidler, H. Hemmelmann, G. Conforto, A. Bielefeld, D. A. Weber, J. Sann, M. T. Elm, J. Janek, *J. Electrochem. Soc.* **2020**, 167, 100532.
- [43] K. M. Shaju, G. V. Subba Rao, B. V. R. Chowdari, *Electrochim. Acta* **2002**, 48, 145.
- [44] T. H. Cho, S. M. Park, M. Yoshio, T. Hirai, Y. Hideshima, *J. Power Sources* **2005**, 142, 306.
- [45] J. Maibach, F. Lindgren, H. Eriksson, K. Edström, M. Hahlin, *J. Phys. Chem. Lett.* **2016**, 7, 1775.
- [46] T. Hagio, A. Takase, S. Umehayashi, *J. Mater. Sci. Lett.* **1992**, 11, 878.
- [47] B. J. Tan, K. J. Klabunde, P. M. A. Sherwood, *Chem. Mater.* **1990**, 2, 186.
- [48] A. M. Andersson, D. P. Abraham, R. Haasch, S. MacLaren, J. Liu, K. Amine, *J. Electrochem. Soc.* **2002**, 149, A1358.
- [49] R. Azmi, V. Trouillet, M. Strafel, S. Ulrich, H. Ehrenberg, M. Bruns, *Surf. Interface Anal.* **2018**, 50, 43.
- [50] W. Liu, X. Li, D. Xiong, Y. Hao, J. Li, H. Kou, B. Yan, D. Li, S. Lu, A. Koo, K. Adair, X. Sun, *Nano Energy* **2018**, 44, 111.
- [51] J. Chen, H. Yang, T. Li, C. Liu, H. Tong, J. Chen, Z. Liu, L. Xia, Z. Chen, J. Duan, L. Li, *Front. Chem.* **2019**, 7, 500.
- [52] D. Mohanty, K. Dahlberg, D. M. King, L. A. David, A. S. Sefat, D. L. Wood, C. Daniel, S. Dhar, V. Mahajan, M. Lee, F. Albano, *Sci. Rep.* **2016**, 6, 26532.
- [53] A. Yano, S. Aoyama, M. Shikano, H. Sakaabe, K. Tatsumi, Z. Ogumi, *J. Electrochem. Soc.* **2015**, 162, A3137.
- [54] J. W. Kim, J. J. Travis, E. Hu, K. W. Nam, S. C. Kim, C. S. Kang, J. H. Woo, X. Q. Yang, S. M. George, K. H. Oh, S. J. Cho, S. H. Lee, *J. Power Sources* **2014**, 254, 190.
- [55] J. Kasnatscheew, M. Evertz, B. Streipert, R. Wagner, R. Klöpsch, B. Vortmann, H. Hahn, S. Nowak, M. Amereller, A. C. Gentschev, P. Lamp, M. Winter, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2016**, 18, 3956.
- [56] M. M. Doeff, In *Batteries for Sustainability*, (Ed.: R. J. Brodd), Springer Science + Business Media, New York **2013**, pp. 5–49.
- [57] D. Guan, J. A. Jeevarajan, Y. Wang, *Nanoscale* **2011**, 3, 1465.
- [58] Y. Huang, J. Chen, F. Cheng, W. Wan, W. Liu, H. Zhou, X. Zhang, *J. Power Sources* **2010**, 195, 8267.
- [59] B. Han, T. Paulauskas, B. Key, C. Peebles, J. S. Park, R. F. Klie, J. T. Vaughan, F. Dogan, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2017**, 9, 14769.
- [60] X. Zhang, W. J. Jiang, A. Mauger, F. G. Qilu, C. M. Julien, *J. Power Sources* **2010**, 195, 1292.
- [61] X. Cao, *Int. J. Electrochem. Sci.* **2016**, 11, 5267.
- [62] P. Lanz, C. Villeveille, P. Novák, *Electrochim. Acta* **2014**, 130, 206.
- [63] C. L. Liao, Y. H. Lee, K. Z. Fung, *J. Alloys Compd.* **2007**, 436, 303.
- [64] M. Kerlau, M. Marcinek, V. Srinivasan, R. M. Kostecki, *Electrochim. Acta* **2007**, 52, 5422.
- [65] E. Flores, P. Novák, E. J. Berg, *Front. Energy Res.* **2018**, 6, 82.
- [66] M. F. Zscherp, J. Glaser, C. Becker, A. Beyer, P. Cop, J. Schörmann, K. Volz, M. T. Elm, *Cryst. Growth Des.* **2020**, 20, 2194.

- [67] P. Cop, E. Celik, K. Hess, Y. Moryson, P. Klement, M. T. Elm, B. M. Smarsly, *ACS Appl. Nano Mater.* **2020**, 3, 10757.
- [68] C. Detavernier, J. Dendooven, S. P. Sree, K. F. Ludwig, J. a Martens, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, 40, 5242.
- [69] M. Strafela, H. Leiste, K. Seemann, H. J. Seifert, S. Ulrich, *Vacuum* **2016**, 131, 240.
- [70] H. Xia, L. Lu, G. Ceder, *J. Alloys Compd.* **2006**, 417, 304.
- [71] V. I. Nefedov, Y. A. Buslaev, Y. V. Kokunov, *Zh. Neorg. Khim.* **1974**, 19, 1166.
- [72] W. E. Morgan, J. R. Van Wazer, W. J. Stec, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, 95, 751.
- [73] J. F. Moulder, W. F. Stickle, P. E. Sobol, K. D. Bomben, *Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy*, (Ed.: J. Chastain), 1st ed., Perkin-Elmer Corporation, Eden Prairie **1992**.
- [74] S. W. Gaarenstroom, N. Winograd, *J. Chem. Phys.* **1977**, 67, 3500.
- [75] K. Rui, Z. Wen, Y. Lu, J. Jin, C. Shen, *Adv. Energy Mater.* **2015**, 5, 1401716.
- [76] Y. Lu, Y. P. Zhou, Q. Y. Yan, E. Fong, *J. Mater. Chem. A* **2016**, 4, 2691.
- [77] Y. S. Lee, *J. Fluorine Chem.* **2007**, 128, 392.
- [78] W. Li, A. Dolocan, P. Oh, H. Celio, S. Park, J. Cho, A. Manthiram, *Nat. Commun.* **2017**, 8, 1.
- [79] H. Nara, K. Morita, T. Yokoshima, D. Mukoyama, T. Momma, T. Osaka, *AIMS Mater. Sci.* **2016**, 3, 448.
- [80] D. R. Gallus, R. Schmitz, R. Wagner, B. Hoffmann, S. Nowak, I. Cekic-Laskovic, R. W. Schmitz, M. Winter, *Electrochim. Acta* **2014**, 134, 393.
- [81] H. Zheng, Q. Sun, G. Liu, X. Song, V. S. Battaglia, *J. Power Sources* **2012**, 207, 134.
- [82] A. Martens, C. Bolli, A. Hoffmann, C. Erk, T. Ludwig, M. E. I. Kazz, U. Breddemann, P. Novák, I. Krossing, *J. Electrochem. Soc.* **2020**, 167, 070510.
- [83] D. S. Hall, R. Gauthier, A. Eldesoky, V. S. Murray, J. R. Dahn, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2019**, 11, 14095.
- [84] S. Hong, B. Hong, W. Song, Z. Qin, B. Duan, Y. Lai, F. Jiang, *J. Electrochem. Soc.* **2018**, 165, A368.
- [85] Q. Q. Liu, L. Ma, C. Y. Du, J. R. Dahn, *Electrochim. Acta* **2018**, 263, 237.
- [86] C. Wang, L. Yu, W. Fan, J. Liu, L. Ouyang, L. Yang, M. Zhu, *ACS Appl. Energy Mater.* **2018**, 1, 2647.
- [87] W. Zhao, G. Zheng, M. Lin, W. Zhao, D. Li, X. Guan, Y. Ji, G. F. Ortiz, Y. Yang, *J. Power Sources* **2018**, 380, 149.
- [88] E. Celik, R. S. Negi, M. Bastianello, D. Boll, A. Mazilkin, T. Brezesinski, M. T. Elm, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2020**, 22, 11519.

4.2 Korrelation zwischen Oberflächenreaktionen und elektrochemischer Performance von Al_2O_3 - und CeO_2 -beschichteten NCM-Dünnschichtkathoden

Aufbauend auf den Ergebnissen der vorangegangenen Publikation werden in dieser Studie Dünnschichtmodellkathoden mit unterschiedlicher Beschichtung untersucht, um so ein besseres Verständnis für die auftretenden Grenzflächenreaktionen und deren Auswirkungen auf die elektrochemische Leistungsfähigkeit des gesamten Batteriesystems zu erhalten.

Während die unbeschichtete Probe ein zu erwartendes elektrochemisches Verhalten aufwies, zeigte die Zelle mit einer Al_2O_3 -beschichteten Probe zwar zunächst eine geringere Kapazität, konnte diese aber über einen längeren Zeitraum stabil halten. Die Zelle mit der CeO_2 -beschichteten Kathode wies einen stärkeren Kapazitätsverlust auf, was auf fortschreitende Korrosion der Beschichtung hinweist. Eine Kombination aus Impedanzspektroskopie, zur Untersuchung des Ladungstransferwiderstandes und der Veränderung der Oberfläche der Kathodenschichten, und XPS, zur Analyse der Reaktionsprodukte an der Grenzfläche der Elektrode zum Elektrolyten, ermöglicht es, die Ursachen für die Variationen im Kapazitätsverlauf festzustellen.

In Einklang mit thermodynamischen Berechnungen konnte eine XPS-Untersuchung von Proben, die mit Elektrolyt in Kontakt gebracht wurden, zeigen, dass es bei Al_2O_3 -Beschichtung zu einer spontanen Reaktion zwischen Elektrolyt und Beschichtung kommt. Dies führt zu einer Passivierung der Oberfläche, welche auch während der Zyklierung stabil ist und so die Langzeitstabilität von Al_2O_3 beschichteten Kathodenmaterialien erklärt. Thermodynamische Berechnungen für CeO_2 -Beschichtungen weisen ebenfalls auf eine spontane Fluorierung der Schutzschicht hin. Allerdings ist diese Passivierung nicht stabil über mehrere Zyklen, was sich auch in den elektrochemischen Daten zeigte.

Die Arbeit zeigt, dass Dünnschichtkathoden geeignet sind, anhand von thermodynamischen Berechnungen potentielle neue Beschichtungsmaterialien enger einzugrenzen und deren Einsatzfähigkeit im Realsystem zu überprüfen. So lassen sich zukünftig Materialien für Schutzbeschichtungen gezielter und ressourcenschonender auswählen.

4 Ergebnisse und Diskussion

Die hier gezeigte Arbeit ist aufbauend auf den Ergebnissen der ersten Veröffentlichung entstanden. Folgende Personen waren an ihr beteiligt:

- Hendrik Hemmelmann: Probenpräparation, Experimentator, Datenauswertung, Manuskriptpräparation
- Raffael Ruess: Diskussion der Daten
- Philip Klement: Experimentelle Betreuung
- Joachim Sann: Experimentelle Betreuung, Diskussion der Daten
- Matthias T. Elm: Diskussion der Daten, Manuskriptpräparation

Das Manuskript zu dieser zweiten Veröffentlichung wurde von mir angefertigt, von Dr. Matthias T. Elm überarbeitet und von den Co-Autoren überprüft und entsprechend bearbeitet. Im Folgenden ist der Artikel *Advanced Materials Interfaces*, **2023**, 2202268 mit Erlaubnis des Verlags nachgedruckt abgebildet.

Copyright © 2023 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim

RESEARCH ARTICLE



Correlation between Surface Reactions and Electrochemical Performance of Al_2O_3 - and CeO_2 -Coated NCM Thin Film Cathodes

Hendrik Hemmelmann, Raffael Ruess, Philip Klement, Jörg Schörmann, Sangam Chatterjee, Joachim Sann, and Matthias T. Elm*

Depositing ultrathin oxide coatings has been proven a successful approach to stabilize the surface of $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$ active cathode material in lithium-ion batteries (LIB). The beneficial effect of Al_2O_3 coatings arises at least partly from spontaneous reactions between coating and liquid electrolyte. However, it remains unclear if comparable surface reactions occur for other oxide coatings. One difficulty is the characterization of reaction products at the cathode–electrolyte interface due to the multi-phase properties of composite cathodes. Here, thin films are utilized as model systems to correlate surface reactions with the performance of Al_2O_3 - and CeO_2 -coated nickel cobalt manganese oxides (NCM). Electrochemical characterization confirms that an Al_2O_3 coating improves long-term cycling stability, while CeO_2 -coated thin films perform even worse than uncoated counterparts. The analysis of the surface reaction products using X-ray photoelectron spectroscopy shows that both coatings are fluorinated upon contact with liquid electrolyte in agreement with thermodynamic considerations. The fluorinated Al_2O_3 coating is stable during cycling, resulting in the improved cell performance. In contrast, the fluorinated CeO_2 coating changes chemical composition, facilitating corrosion of the NCM surface. The results demonstrate the importance of a detailed analysis of surface reactions to evaluate the suitability of ultrathin oxide layers as protective coatings for LIBs.

mobile devices. They achieved a high capacity of around 160 mAh g^{-1} and a high rate capability by utilizing lithiated graphite as anode material, a liquid electrolyte, and lithium cobalt oxide (LCO) as cathode material.^[1] Since then, the demand for mobile energy storage has tremendously skyrocketed, necessitating the development of next-generation LIBs with higher energy densities and enhanced cycle life.^[2–5] Thus, lithium nickel cobalt manganese oxides (NCM) emerged as a new class of cathode materials isostructural to LCO. With the substitution of Co for Ni and Mn in different fractions, the electrochemical properties of NCM materials are tunable with respect to their designated purpose.^[6,7] In particular, $\text{LiNi}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{O}_2$ (NCM111) is the focus of research since it shows improved rate capability and increased capacity compared to LCO.

While this sounds promising, there are downsides of NCM materials. Repeating intercalation and deintercalation of Li^+ ions lead to changes in the crystal structure, rendering sections of the material electrochemically inactive.^[8] A variety of corrosion reactions and degradation phenomena at the electrode–electrolyte interface accompany these structural changes. Organic parts of the liquid electrolyte decompose, forming a solid–electrolyte

1. Introduction

With the introduction of the lithium ion battery (LIB) in 1991, SONY presented an efficient and rechargeable battery for

electrochemically inactive.^[8] A variety of corrosion reactions and degradation phenomena at the electrode–electrolyte interface accompany these structural changes. Organic parts of the liquid electrolyte decompose, forming a solid–electrolyte

H. Hemmelmann, R. Ruess, P. Klement, J. Schörmann, S. Chatterjee, J. Sann, M. T. Elm
Center for Materials Research
Justus-Liebig-University Gießen
Heinrich-Buff-Ring 16, 35392 Gießen, Germany
E-mail: matthias.elm@phys.chemie.uni-giessen.de

R. Ruess, J. Sann, M. T. Elm
Institute of Physical Chemistry
Justus-Liebig-University Gießen
Heinrich-Buff-Ring 17, 35392 Gießen, Germany
P. Klement, J. Schörmann, S. Chatterjee, M. T. Elm
Institute of Experimental Physics I
Justus-Liebig-University Gießen
Heinrich-Buff-Ring 16, 35392 Gießen, Germany

The ORCID identification number(s) for the author(s) of this article can be found under <https://doi.org/10.1002/admi.202202268>.

© 2023 The Authors. Advanced Materials Interfaces published by Wiley-VCH GmbH. This is an open access article under the terms of the Creative Commons Attribution License, which permits use, distribution and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

DOI: 10.1002/admi.202202268

interface (SEI).^[9–11] While the formation of a SEI on the anode side is actually desired and can be tailored to a certain extent where it benefits the performance of the cell,^[12,13] side reactions on the cathode side reduce the access of Li^+ ions to the host material due to the formation of an insulating cathode–electrolyte interface (CEI). Moreover, the CEI incorporates corrosion products, which arise from acidic attack of the cathode by hydrofluoric acid (HF).^[14,15] HF is formed when using LiPF_6 as conductive salt in the electrolyte LP30. Even small amounts of water in the cell generate HF, which corrodes the cathode surface, leading to the formation of metal fluorides and HF again.^[16,17] Consequently, these side reactions lead to capacity fading and therefore diminish the energy storage capability of the cathode material.

Different approaches have been developed to address this issue. For example, changing the conductive salt of the electrolyte to $\text{LiB}[\text{C}_2\text{O}_4]_2$ (LiBOB) or LiClO_4 prevents HF formation by removing fluorine from the solution,^[18,19] while the incorporation of dopants (like Zr^{4+} , Mg^{2+} or Ti^{4+}) into the NCM structure shows promising results toward stabilizing the cathode active material.^[20–23] One of the most prominent approaches, however, is the deposition of an artificial CEI to protect the surface of the cathode material. An ultrathin protective coating hinders the corrosive species from directly attacking the surface of the cathode active material (CAM) and, thus, prevents the dissolution of the transition metals.^[24–26] However, it also results in an initial increase of the overall cell resistance, as Li^+ ions have to pass through the coating during cycling. Potential coating materials range from lithium containing coatings like LiNbO_3 featuring a moderate Li^+ ion conductivity to insulating and chemically inert materials like Al_2O_3 , CeO_2 , or ZrO_2 .^[27–33] The coatings enhance the cycling stability of the cathode and, thus, the overall electrochemical performance improves in all cases, regardless of the chemical nature of the coating.

Finding promising coating materials is often phenomenological in nature. 2D thin films are needed as model systems in order to analyze the surface properties with methods of high surface sensitivity, like X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) or secondary ion mass spectrometry (SIMS) as an in-depth analysis of ultra-thin surface coatings of less than 2 nm thickness is difficult for spherical cathode particles.^[34,35] The detailed spectroscopic study of the surface properties enables the investigation of reactions occurring at the electrolyte–cathode or electrolyte–coating interfaces. More and more research groups take this approach to get a fundamental understanding of interface processes in battery systems without the need to consider complicating factors such as the influence of binder materials or conductive additives.^[34,36–38] Another advantage of 2D thin films is the inherent quasi-one-directional transport path of the charge carriers (Figure 1) which facilitates the interpretation of, for example, electrochemical impedance measurements.

In particle-based composite cathodes, the electrons have to pass through the CEI and the residuals formed on the conductive additives when moving between the NCM particle and the current collector as schematically depicted in Figure 1a. In contrast, the electrons in thin film model cathodes move only inside the cathode active material before reaching the current collector (Figure 1b). There is no interference with the CEI formed at

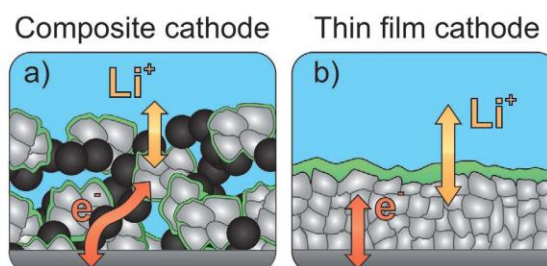
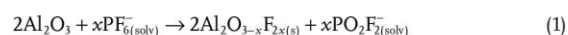


Figure 1. Schematic illustration of the transport pathways of electrons and Li^+ ions a) in a composite cathode containing carbon conductive additive (black) and b) in a thin film cathode. The CEI is depicted in green.

the surface. Thus, thin films are ideally suited to identify the impact of CEI formation on the charge transfer resistance at the NCM surface as only the ion transport is affected.

Here, we investigate the influence of Al_2O_3 and CeO_2 coatings on the electrochemical performance of NCM cathode materials. NCM111 thin films prepared via a sol-gel process using spin coating act as suitable model system.^[30] The coatings were deposited using atomic layer deposition (ALD). As coating material, we chose Al_2O_3 as the most common oxide coating^[39–42] as well as CeO_2 , which is currently also considered as a promising coating material.^[28,43] Electrochemical impedance spectroscopy (EIS) under defined conditions unravels the influence of Al_2O_3 and CeO_2 coatings on the transport processes in the CEI, which we correlate with the electrochemical performance of the NCM thin films. XPS characterization of both, the pristine and the coated thin film cathodes after prolonged contact with the electrolyte LP30 as well as after electrochemical treatment reveals spontaneous reactions between the cathode surface and the electrolyte. In agreement with the results by Hall et al. we observe that Al_2O_3 in contact with the electrolyte leads to the formation of a mixed aluminum oxyfluoride at the surface layer and lithium difluorophosphate:^[44]



In addition, Hall et al. proposed with the help of thermodynamic considerations that fluorination of the coating and formation of lithium difluorophosphate might occur for other oxide coatings as well. We show that this assumption holds true for the CeO_2 -coated thin films, where fluorination of the surface happens and lithium oxyfluorophosphates form during cycling. In addition, we reveal that the fluorination of the Al_2O_3 coating has a stabilizing effect on the surface during cycling. In contrast, electrochemical cycling causes changes of the surface composition in case of CeO_2 -coated samples. Thus, the fluorinated CeO_2 coating fails in preventing surface degradation resulting in a more pronounced capacity fading. The results provide a better understanding on the impact of oxide coatings on the degradation reactions at the CEI and, thus, contribute to devising a design strategy for suitable coating materials for applications in battery systems with liquid or solid electrolytes.

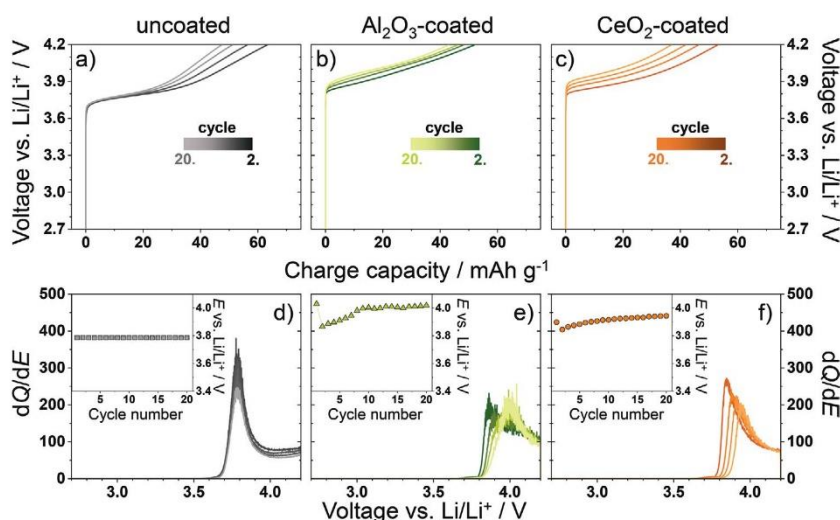


Figure 2. Charge profiles without the first cycle of a cell with a) an uncoated, b) an Al_2O_3 -coated, and c) a CeO_2 -coated thin film cathode. Corresponding differential capacity of the cells with d) an uncoated, e) an Al_2O_3 -coated, and f) a CeO_2 -coated thin film cathode. The insets exhibit the change in peak position with increasing cycling number.

2. Results and Discussion

2.1. Electrochemical Characterization of Oxide Coated Thin Film Cathodes

Figure 2a–c depicts the charging profiles of an uncoated NCM thin film and two thin film cathodes coated with 2 nm Al_2O_3 or CeO_2 , respectively. It is worth noting that the first cycle is not shown due to the well-known capacity drop occurring after the first cycle. To get a better insight in the charging behavior, the differential capacity dQ/dE of the three half cells are displayed in **Figure 2d–f**. The sample without protective coating (**Figure 2a**) exhibits the typical shape of a charge profile for NCM cathode materials.^[45] At around 3.7 V a plateau with a minor slope occurs which gets steeper when the potential reaches ≈ 3.8 V. The capacity of the uncoated sample fades over time although the overpotential is mostly constant. Interestingly, the peak in the differential capacity (**Figure 2d**) at ≈ 3.8 V shows virtually no voltage shift with increasing cycling number, indicating only a minor increase in the overpotential. For the Al_2O_3 -coated thin film (**Figure 2b**), the voltage experiences a steady but more or less constant increase, that is, no change in the slope is observed. Furthermore, an increase in polarization is evident for this sample, while the loss in capacity is diminished compared to the uncoated sample. Finally, the charging profile of the CeO_2 -coated thin film shown in **Figure 2c** exhibits a greater loss of capacity than the uncoated one from the second to the 20th cycle. The change in voltage during charging, however, resembles a more parabolic shape accompanied by a clear change in polarization. For the Al_2O_3 - (**Figure 2e**) and CeO_2 -coated (**Figure 2f**) cathodes a steady increase in the overpotential is found, which is also shown in the insets of **Figure 2**. The peak in the dQ/dE profile of the CeO_2 -coated sample shows an asymmetric shape, while the peak shape

in case of the Al_2O_3 -coated cathode cell stretches over a wide potential range. This indicates an inhomogeneous increase of the resistance, for example, due to changes in the contact area and/or the formation of a CEI, leading to a broader distribution of the cell resistance and therefore a broader peak. The capacity of the uncoated sample fades without an increase in the cell resistance, as evident by no peak shift in **Figure 2d**, whereas the cell resistance for the Al_2O_3 -coated sample (**Figure 2e**) increases without a major decrease in capacity. Moreover, the CeO_2 -coated sample exhibits a capacity fading while also showing a higher peak shift in **Figure 2f** associated with an increase in resistance. The analysis indicates a higher overpotential with ongoing cycling for the coated cells resulting in a higher resistance, which we investigated in more detail by electrochemical impedance spectroscopy as will be discussed later. However, the increase in overpotential and, thus, of the cell resistance is typically associated with a capacity fading over time.^[31,33,46–48] To check this assumption, **Figure 3** shows a comparison of the charge capacity with varying cycling numbers of the three different thin films.

The charge capacity in **Figure 3** is normalized to the charge capacity of the second cycle as the capacities of the cells vary slightly for each thin film due to difficulties in determining exactly the masses and thicknesses of the films.^[30] The non-normalized values are presented in **Figure S1**, Supporting Information of the SI. After 20 cycles, the Al_2O_3 -coated sample retains 82.6% of its charge capacity in the second cycle, while the uncoated and CeO_2 -coated samples retain 74.9% and 69.5%, respectively. Thus, the Al_2O_3 -coated thin film improves the stability of the cathode in a liquid electrolyte cell setup in agreement with literature.^[29,31,32,39,49,50] The CeO_2 -coated thin film experiences a huge capacity drop after the initial cycle and afterward performs with a higher capacity drop compared to the uncoated sample. This is in contrast to previous studies,

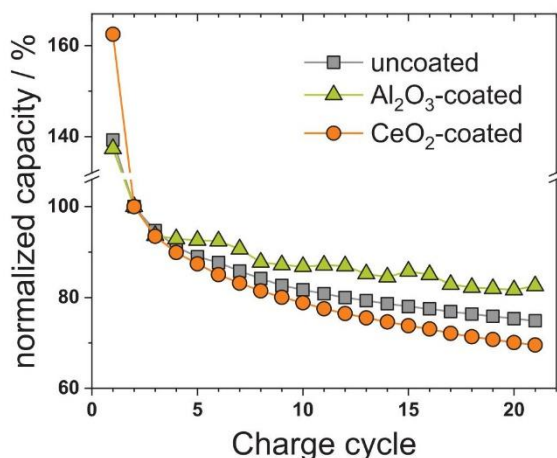


Figure 3. Decrease of the normalized charge capacity (normalized to the second cycle of each cell for better comparability) with increasing cycle number for cells with an uncoated (grey), an Al_2O_3 -coated (green), and a CeO_2 -coated (orange) thin film cathode.

which report on the improvement of the electrochemical performance of cathodes prepared from NCM secondary particles decorated with CeO_2 nanoparticles.^[28,29] As our thin films are coated with a homogenous CeO_2 layer, the observed discrepancy in the electrochemical performance indicates that besides

chemical composition, the morphological properties of the CeO_2 coating play a decisive role in improving the electrochemical performance as recently also reported for Al_2O_3 -based coatings.^[51,52] For example, Dannehl et al. discussed that the degree of coverage and the morphology of the particle coating can significantly affect the electrochemical properties of the active material.^[51] In addition, CeO_2 thin films deposited by ALD typically exhibit a certain non-stoichiometry depending on their thickness.^[53–55] This increases their chemical reactivity, which results in a faster degradation of the coating material. However, the capacity retention for the Al_2O_3 -coated sample is improved despite the increase in polarization with increasing cycling number, which arises only in the oxide coated thin film as discussed above (inset of Figure 2d–f). Electrochemical impedance measurements were carried out for an uncoated, an Al_2O_3 -coated, and a CeO_2 -coated NCM thin film after each charge-discharge cycle in order to identify the origin of the polarization increase. The corresponding Nyquist plots are presented in Figure 4a–c. Two semicircles are observable in all cases, one in the high-frequency region and one in the low-frequency region. The low-frequency region additionally features a Warburg impedance with an angle of $\approx 45^\circ$ for the uncoated sample, whereas it shows a lower angle for the coated ones. The slope of the Warburg impedance further decreases with increasing cycling number for both the Al_2O_3 - and the CeO_2 -coated samples, while it barely changes in case of the uncoated thin film. The Warburg impedance arises from ion diffusion inside the electrode.^[56,57] A decrease in the Warburg impedance indicates

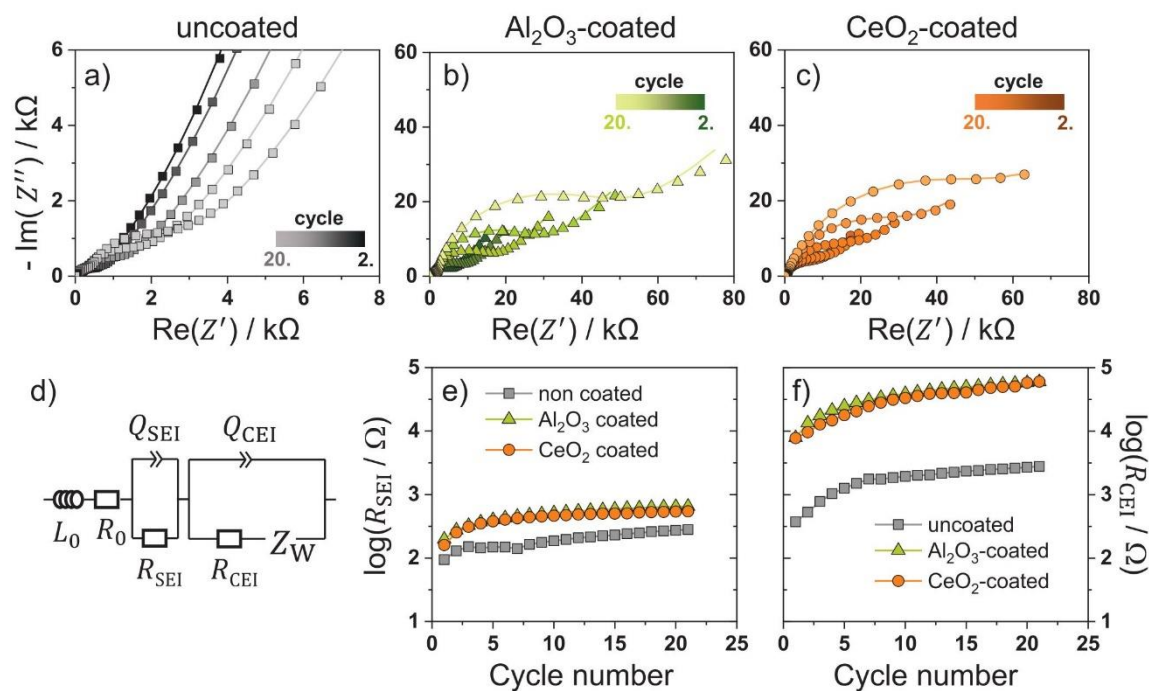


Figure 4. Nyquist plot with data points (dots) and fit (line) for a cell with a) an uncoated, b) an Al_2O_3 -coated and c) a CeO_2 -coated thin film cathode. The equivalent circuit to describe the data is depicted in (d). Evaluation of the resistance of e) the cathode side and f) the anode side in a logarithmic scale for better comparability.

changes in the diffusion process of the ionic species Li^+ .^[58,59] A tortuous diffusion path of the ions leading to a non-uniform lithiation of the cathode material is one reason for such changes in the Warburg impedance.^[60] It is known that NCM materials undergo a swelling and shrinking process during electrochemical cycling.^[57] Parts of the NCM surface can lose contact with the stable oxide coating layer due to the related volume change. This decreases the contact area and, thus, hinders Li^+ diffusion in the cathode material. In addition, changes in the Warburg tail also arise due to a non-homogenous growth of the CEI on coated NCM thin films, which also affects the diffusion pathways for Li^+ in the cathode material. The increase in cathode resistance with increasing cycling number, which is evident from the growing second semicircle in the Nyquist plot, further supports this assumption. For a more detailed analysis of the impedances, the impedance data are described using the equivalent circuit depicted in Figure 4d. L_0 represents the inductance of the cables and current collectors of the cell, while R_0 combines the ohmic resistances of anode, cathode, electrolyte, and current collectors. The first semicircle in the high-frequency range is attributed to the SEI formation at the anode and is described by a resistance R_{SEI} and a constant phase element Q_{SEI} connected in parallel. The second semicircle in the low-frequency range is attributed to the transport processes through the growing CEI at the cathode. It is represented by a Warburg element Z_w in series with a charge transfer resistance R_{CEI} , which are connected parallel to a constant phase element Q_{CEI} representing a non-ideal double layer capacity.^[61,62]

The change in the resistances R_{SEI} and R_{CEI} with increasing cycle number are depicted in Figure 4e,f, respectively, in a logarithmic scale. The other parameters extracted from the fitting procedure barely change during cycling and are presented in the SI (Figure S2, Supporting Information). As shown in Figure 4e, the increase of R_{SEI} during cycling is comparable for all three cells, with minor deviation of less than one order of magnitude, that is, the cell with the uncoated cathode material exhibits a lower resistance compared to the cells with coated cathodes. Different reaction products form (see Equation (1)) depending on the active material as well as the coating, which diffuses through the electrolyte to the anodes surface.^[63–65] This cross-talk effect influences the growth of the SEI at the anode side. Thus, it might be responsible for the different R_{SEI} of the pristine and coated cells. The change of R_{CEI} with increasing cycling number is shown in Figure 4f. For the cell with the uncoated cathode thin film, R_{CEI} increases by roughly one order of magnitude from 373 to 2781 Ω after 20 cycles. In the logarithmic representation, the increase in resistances is nearly linear. However, the slope changes after the seventh cycle. Nevertheless, the total increase in resistance by an applied current of 1.5 μA only results in an overpotential of about 4 mV. This explains the lack of a polarization increase (Figure 2a,d). For the cells with an Al_2O_3 -coated thin film cathode, R_{CEI} increases from about 7.9 to 60.0 k Ω during cycling, that is, the cells with coated NCM thin films exhibit a notably larger R_{CEI} compared to the uncoated one. A comparable change of R_{CEI} from 7.8 to 60.0 k Ω is also observed for the CeO_2 -coated thin film. However, R_{CEI} of all three cells show a comparable behavior with a change in slope after 7 cycles and an increase of approximately one order of magnitude during cycling.

The impedance measurements show that even a 2 nm thin alumina or ceria coating leads to a significant increase of R_{CEI} by a factor of about 20. The oxide coating not only protects the surface of the cathode active material from corrosion, but also impedes charge transfer of the Li^+ ions between electrode and electrolyte. However, only the transport of Li^+ is affected by the coating when using thin film cathodes (see Figure 1b), while the electrons also need to pass through the coating layer when using cathodes prepared from coated NCM secondary particles (Figure 1a). The same holds for the CEI formed during cycling due to side reactions between thin film and electrolyte, which only impacts the transport of the lithium ions. An increase of R_{CEI} with increasing cycle number may indicate a reduction of the electrochemically active contact area between active material and electrolyte, which often occurs due to changes in the cathode surface during cycling. Such a decrease in the contact area is also reflected in a change in the interface capacity, which can be calculated from the parameter α , the resistance R_{CEI} and the constant phase element Q_{CEI} .^[66–68]

$$C_{\text{CEI}} = R_{\text{CEI}}^{1-\alpha} Q_{\text{CEI}}^{1/\alpha} \quad (2)$$

As shown in Figure S3, Supporting Information, the capacity of the CEI (and of the SEI) shows only a minor change with increasing cycling number, that is, a large change of the active contact area can be excluded for our thin film cathodes. Thus, the increase of R_{CEI} can directly be related to changes in the thickness of the CEI. The uncoated cathode experiences a comparably low R_{CEI} for the ion transfer at the surface. This hints at a less stable or even unstable CEI. Thus, corrosion occurs accompanied by a loss in cathode active material, which is responsible for the capacity fading. The cycling performance of an Al_2O_3 -coated sample behaves more stable compared to the uncoated and CeO_2 -coated thin films, despite the much higher R_{CEI} of the coated thin films. It, thus, maintains a higher capacity. This indicates the formation of a more stable CEI at the aluminum oxide surface, which increases the ionic resistance for Li^+ ion transport while simultaneously protecting the cathode material from degradation. In case of the CeO_2 -coated thin film, the resistance also increases, while the capacity decreases over time. Therefore, the influence of the coating layer on the charge transfer is similar to the Al_2O_3 -coated thin films. However, the fading of the capacity indicates a less stable surface leading to a failure in its protective capabilities.

2.2. Analyzing Surface Reactions on Oxide Coatings

The detailed morphological analysis of the surface of the thin films after cycling confirms the interpretation of the impedance measurements (Figure 5). Before electrochemical cycling, all three types of cathodes show similar surface structures (Figure S4, Supporting Information). After 20 cycles, the uncoated thin film shows clearly visible cracks and in some areas, the NCM thin film is even lifted from the Pt current collector (Figure 5a). The structural damage arises as the NCM thin film experiences volume expansion and shrinkage during intercalation and deintercalation of Li ions. This effect is well investigated for NCM powders, where volume changes

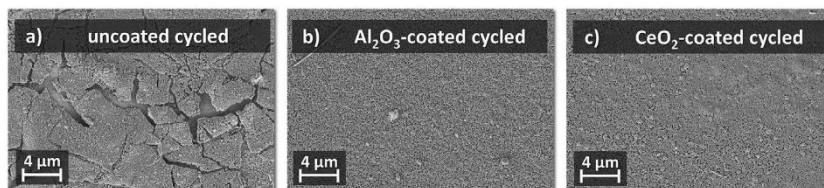


Figure 5. SEM micrographs of the cathode thin films a) without coating, b) with Al_2O_3 -coating, and c) with CeO_2 -coating after cycling for 20 cycles.

during cycling results in cracking of the NCM secondary particles.^[31,33,57,69,70] Due to the cracking, more active material gets exposed to the electrolyte and therefore is corroded by the acidic species in the electrolyte. Corrosion of the surface also influences the mechanical stability of the thin film and facilitates cracking.^[57,71] In contrast, coated thin films show no crack formation and no changes at all are observable after cycling for the Al_2O_3 -coated thin film (Figure 5b). The improvement of the structural stability of NCM by an Al_2O_3 coating is well investigated.^[31,33,50,72] The coating hinders direct contact between electrolyte and cathode. Consequently, less side reactions with the less stable and more reactive delithiated phase of NCM occur. Overall, the Al_2O_3 coating impedes the formation of electrochemical inactive material and, therefore, avoids mechanical stress due to the presence of different phases in the material. Also, the CeO_2 -coated thin film cathode (Figure 5c) shows no indications of cracking. However, we observe minor, bubble-like changes in the topography. As this occurs only in certain areas, it seems to be a randomized effect distributed over the whole surface. A possible explanation may be structural changes in the CeO_2 coating. While Al_2O_3 as a coating material is chemically stable, CeO_2 is known to exhibit a certain oxygen off-stoichiometry δ . In particular, ALD-derived $\text{CeO}_{2-\delta}$ thin films show a non-stoichiometry depending on their thickness.^[54,55] When Ce^{4+} is reduced to Ce^{3+} , for example by corrosion reactions with the HF in the electrolyte, its atomic radius changes from 0.97 Å to 1.14 Å.^[73,74] This results in chemical strain in the coating layer.^[75–77] In addition, some areas of the coating might not be able to withstand the expansion of the NCM material underneath leading to the bloated areas visible in the SEM picture (Figure 5c), damaging the dense coating and exposing the surface of the NCM to the electrolyte and its corrosive species.

To get further insights into the surface properties and to estimate the stability of the cathode coating, XPS investigations were performed. All three model cathodes, that is, the uncoated, the Al_2O_3 -coated, and the CeO_2 -coated NCM thin films, were analyzed in the pristine state, after being in contact with the electrolyte for 72 h, and after electrochemically charging and discharging for 20 cycles. In particular, thermodynamic considerations regarding the chemical stability of the Al_2O_3 and CeO_2 coating in contact with the electrolyte LP30 are helpful for the interpretation of the XPS measurements. Based on the results by Hall et al., Equation (1) is simplified due to a lack of thermodynamic data for aluminum oxyfluoride. For $x = 3$ the thermodynamic data are available as AlF_3 is formed:^[78]



Hall et al. calculated the Gibbs free energy change at standard conditions to be $\Delta G_{\text{Al}_2\text{O}_3}^0 = -451 \text{ kJ mol}^{-1}$, that is, the reaction is exergonic and occurs spontaneously. Even small quantities of the as-formed LiPO_2F_2 improve the cell performance when using liquid electrolyte.^[79–81]

For CeO_2 getting into contact with LP30, the following simplified reaction can be assumed:



The Gibbs free energy for this reaction at standard conditions yields $\Delta G_{\text{CeO}_2}^0 = -26 \text{ kJ mol}^{-1}$, that is, the formation of CeF_4 and PO_2F_2^- is exergonic and spontaneous. To elucidate if the thermodynamic considerations are reliable for estimating the stability of the cathode coatings, the Li 1s, the F 1s, as well as the Al 2p and the Ce 3d regions of the XPS measurements are analyzed in the following.

Figure 6 depicts the energy regions of the Li 1s (Figure 6a) and the F 1s (Figure 6b) core levels of a NCM thin film cathode without a protective coating in the pristine state (top row), after 72 h of exposure to LP30 (middle row), and after charging and discharging for 20 cycles (bottom row). For the pristine sample, the Li 1s region exhibits one peak around 54.4 eV, which is attributed to Li in the NCM structure.^[82] The F 1s region shows no signal as no fluorine species have been used for the preparation of the thin films. When exposed to LP30 for 72 h and subsequently washed with conductive salt free EC:DMC, two weak Li 1s signals are detected around 54.4 eV and 56.4 eV. The former is again attributed to Li in NCM. The latter lies between the binding energy of Li in LiPF_6 (57.9 eV) and in LiF (around 55.7 eV),^[78] whose position was determined by XPS measurements of LiPF_6 powder (Figure S5, Supporting Information). The signal at 56.4 eV is attributed to a lithium oxyfluorophosphate species $\text{Li}_x\text{PO}_y\text{F}_z$ forming on the surface of the oxide coating when being exposed to the LiPF_6 containing electrolyte. The signals present in the F 1s region support this assignment. Two species can be distinguished: one at 685.1 eV and one at 687.7 eV, whereas the latter corresponds to $\text{Li}_x\text{PO}_y\text{F}_z$.^[79,81] The assignment of the signal at around 685.1 eV is more complicated, since several metal fluorides exhibit a F 1s signal at these binding energies, including Li, Ni, Mn, and Co.^[83,84] Only LiF can be excluded as we observe no corresponding peak in the Li 1s region. After charging and discharging for 20 cycles, the Li 1s exhibits again two small peaks. Deconvolution reveals two species located around 54.4 eV and 55.8 eV. While the more intense species at around 54.4 eV corresponds to Li in NCM, the signal around 55.8 eV is attributed to LiF, which forms during cycling and is part of the CEI.^[9,85]

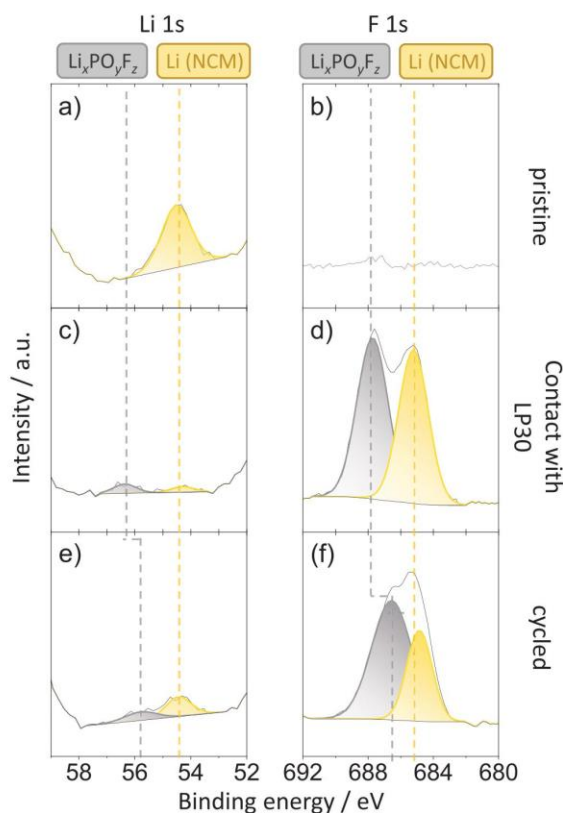


Figure 6. XPS analysis of an uncoated thin film cathode in the Li 1s (left column) and the F 1s (right column) region. The top row shows the pristine state, the middle row shows the state after contact with the electrolyte LP30, and the bottom row shows the cycled state of the thin film cathode.

The formation of LiF also contributes to the signal at around 684.9 eV in the F 1s region. Again, we attribute the second F 1s signal to a $\text{Li}_x\text{PO}_y\text{F}_z$ species. Compared to the sample in contact with the electrolyte, the $\text{Li}_x\text{PO}_y\text{F}_z$ signal is shifted to a higher binding energy of about 686.6 eV indicating a lower amount of fluorine or a higher amount of oxygen. The results confirm small amounts of Li containing oxyfluorophosphates are formed on the surface of NCM in contact with LP30 electrolyte, while LiF is only formed during cycling. Both reactions result in the degradation of the active material and the formation of a resistive CEI, which is responsible for the observed capacity fading.

Figure 7 shows the results of the XPS analysis of the Al_2O_3 -coated thin film. Similar to the uncoated NCM thin film, the Li 1s region (Figure 7a) for the pristine Al_2O_3 -coated thin film exhibits only one peak around 54.2 eV, which corresponds to Li in the transition metal oxide as discussed above. There is also a small bump in the F 1s region of the pristine sample (Figure 7b), which we attribute to fluorine contamination inside the measurement setup as no fluorine species are involved in the synthesis of the thin films. The Al 2p region for the pristine

alumina coated NCM thin film (Figure 7c) experiences a single peak around 74.1 eV that corresponds to Al_2O_3 . After exposure to LP30, a second peak around 56.3 eV appears in the Li 1s signal (Figure 7d), which is again attributed to a $\text{Li}_x\text{PO}_y\text{F}_z$ species forming on the coating according to Equation (3). The binding energy is in agreement with the species measured for the pristine uncoated sample (Figure 7a). The corresponding F 1s signal (Figure 7e) exhibits a peak at around 686.2 eV, which is attributed to AlF_3 . Additionally, a small shoulder at higher binding energies is visible. Deconvolution yields a binding energy of about 688.1 eV revealing the formation of a lithium oxyfluorophosphate species on the oxide coating. It is worth noting that the binding energy of the lithium oxyfluorophosphate species slightly differs from the one formed in case of the uncoated sample due to a different nature of coordination. This indicates that the electrons of the 1s state of F and Li experience a stronger Coulomb interaction. After treatment with LP30, the Al 2p signal (Figure 7f) displays a single peak that is shifted toward a higher binding energy compared to the pristine sample. Deconvolution reveals the presence of a second species around 74.9 eV in addition to the Al_2O_3 species at 74.1 eV. Kim et al. analyzed fluorinated alumina surfaces with varying fluorine content.^[86] According to their results, the species around 74.9 eV is an aluminum oxyfluoride, that is, a not fully fluorinated oxide, whose formation is expected from Equation (1). No additional species are detectable after electrochemical cycling and the intensity ratio of the different species detected in the Li 1s (Figure 7g) and F 1s region (Figure 7h) exhibit minor to no changes. The ratio of Al_2O_3 and AlO_xF_y also experiences only minor changes during cycling after the initial fluorination (Figure 8). The results show the formation of a passivating aluminum oxyfluoride layer on the Al_2O_3 coating when getting into contact with the electrolyte in agreement with the thermodynamic calculations. In addition, no changes in composition of the surface species occur during cycling revealing the formation of a highly stable CEI. The results confirm that the passivated coating protects the surface from HF corrosion and stabilizes the electrochemical performance of the thin film cathode in the long run.

Figure 9 shows the results of the XPS analysis of the pristine CeO_2 -coated cathode thin film, after exposure to the liquid electrolyte for 72 h, and after electrochemical cycling. The Li 1s region of the pristine cathode (Figure 9a) exhibits only the Li peak at 54.4 eV from the NCM structure as for the uncoated and the Al_2O_3 -coated thin film. The F 1s region (Figure 9b) only exhibits a minor peak, which is visible in due to fluorine contamination inside the vacuum chamber. The analysis of the Ce 3d region (Figure 9c) is more difficult due to multiplet splitting and the presence of the oxidation states Ce^{3+} and Ce^{4+} . In total, six signals originating from CeO_2 (v , v' , v'' and u , u' , u'') at 882.2, 888.6, 898.1 eV and 900.7, 907.0, 916.6 eV, respectively) and four additional signals from Ce_2O_3 (v_0 , v' and u_0 , u' at 881.1, 884.8 eV and 899.4, 902.9 eV, respectively) must be taken into account. For a reliable analysis of the XPS spectra of the CeO_2 coating, it is important to consider that ceria is partly reduced to CeO_{2-x} when introduced to the high vacuum chamber of the XPS system. Therefore, we analyzed the Ce 3d region of the XPS spectra after 0, 20, and 40 min after introducing the sample into the chamber (Figure S6, Supporting Information).

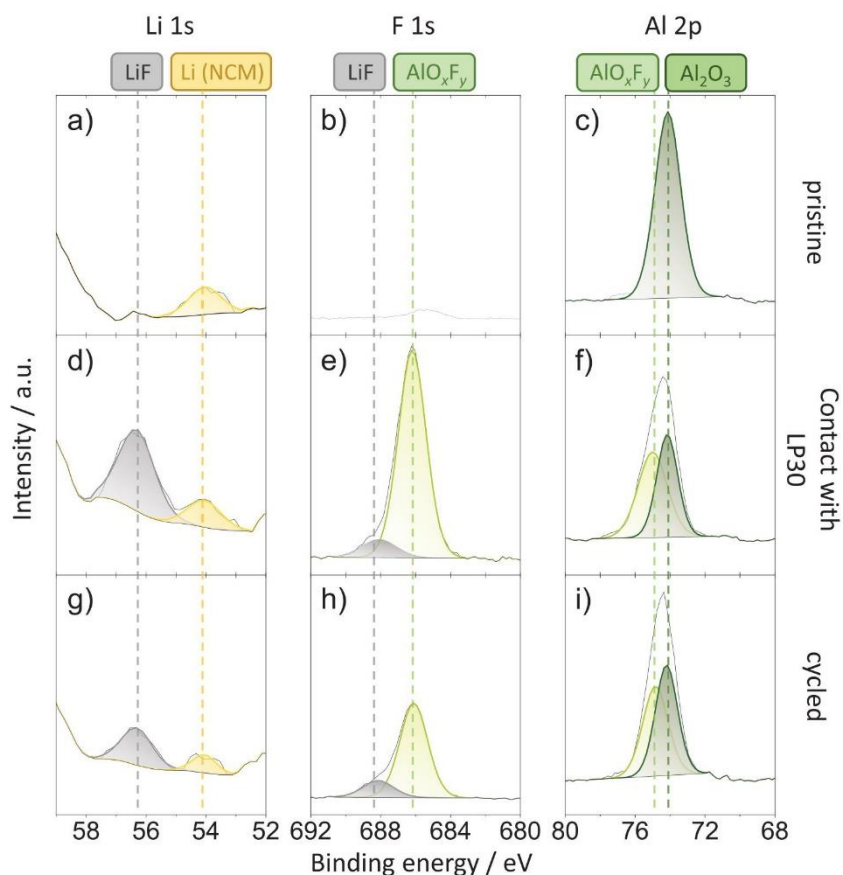


Figure 7. XPS analysis of an Al_2O_3 -coated thin film cathode in the Li 1s (left column) and the F 1s (middle column) and the Al 2p (right column) region. The top row shows the pristine state, the middle row exhibits the state after contact with electrolyte LP30, and the bottom row shows the cycled state of the thin film.

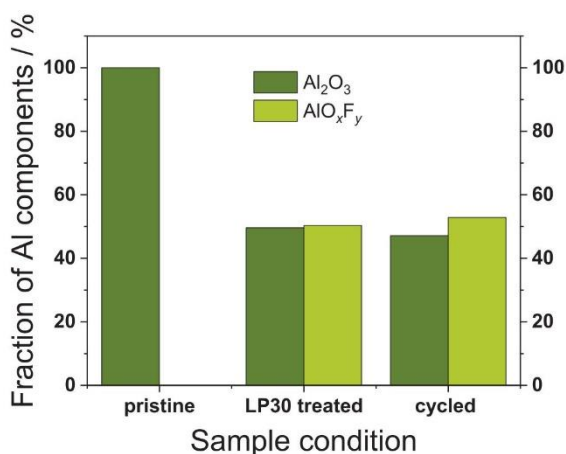


Figure 8. Evaluation of the Al 2p region of Al_2O_3 -coated thin film cathodes under different conditions.

Using principal component analysis (PCA) allows for a reliable deconvolution of the Ce^{3+} and Ce^{4+} signals from the CeO_2 coating grown by ALD on the NCM thin film (Figure 9c). The corresponding signals exhibit a splitting energy of 18.45 eV, which is in accordance with previously reported work on ceria thin films.^[53,55] The XPS analysis reveals that the pristine coating layer consists of about 80% Ce^{4+} and 20% Ce^{3+} (Figure 10).

The Li 1s signal (Figure 9d) exhibits a second signal at around 56.3 eV in addition to the Li signal at 54.4 eV after exposure to the electrolyte for 72 h. This second peak indicates the presence of a lithium oxyfluorophosphate comparable to the species detected for the Al_2O_3 -coated thin film cathode (Figure 9d). The formation of a lithium oxyfluorophosphate species is supported by the presence of the peak at 6870 eV in the F 1s region (Figure 9e). A second peak in the F 1s region arises at 684.4 eV, which we attribute to cerium fluoride based on the XPS analysis of a CeF_4 reference powder (Figure S7, Supporting Information). Thus, the XPS results support the formation of CeF_4 and PO_2F_2^- as proposed by Equation (4). However, the assignment of the F 1s signal at 684.4 eV is not

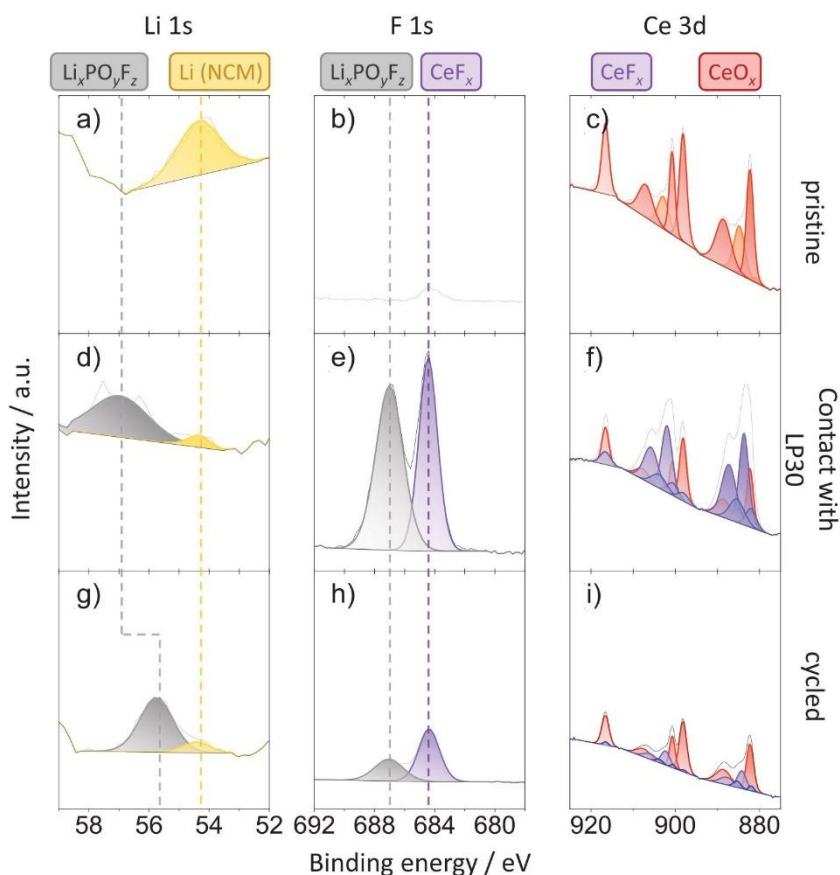


Figure 9. Results of the XPS analysis of a CeO_2 -coated thin film cathode. Depicted are the Li 1s (left column) and the F 1s (middle column) and the Ce 3d (right column) region, with the pristine state in the top row, the middle row exhibiting the state after contact with electrolyte LP30, and the bottom row showing the cycled state of the thin film.

straightforward, as transition metal and lithium fluorides also exhibit signals in this energy range (around 684.6 eV), which makes the deconvolution challenging. Analysis of the Ce 3d region is therefore necessary to confirm the formation of cerium fluoride at the coating surface. CeF_4 exhibits different oxidation states and multiplet splitting yielding up to ten peaks in the Ce 3d region. Taking into account that the CeO_2 coating only gets partly fluorinated, the presence of the additional ten peaks arising from CeO_{2-x} needs to be considered, too. PCA of the Ce 3d region of a CeF_4 powder sample provides reliable reference data for the Ce^{3+} and Ce^{4+} signals (Figure S7, Supporting Information). Similar to CeO_2 , CeF_4 decomposes into CeF_3 when exposed to vacuum and X-ray radiation. The fitting process resulted in four components for CeF_3 at 883.7, 887.2, 902.0, and 905.8 eV, and six components for CeF_4 at 882.0, 885.4, 898.0, 900.6, 903.8, and 916.6 eV. Based on these results, the Ce 3d region of the CeO_2 -coated thin film cathode exposed to LP30 for 72 h (Figure 9f) reveals the presence of CeO_2 (30% of the total amount Ce), CeF_3 (51%), and CeF_4 (19%). The residual signatures associated with CeO_2 imply that the coating is not

completely fluorinated. Interestingly, the amount of Ce^{3+} fluoride exceeds the amount of Ce^{4+} fluoride (Figure 10) although CeF_4 is the thermodynamically more stable component. This might be due to the vacuum conditions in the XPS chamber as we observed this for the reference sample as well. However, the measurements confirm the formation of cerium fluoride after contact with LP30. After electrochemical cycling for 20 cycles, the Li 1s still exhibits the species corresponding to Li in NCM at 55.4 eV (Figure 9g). The second, larger peak at 55.7 eV arises from LiF. In the F 1s region (Figure 9h), both peaks measured after exposure to LP30 for 72 h are still present after cycling. Since the shift in the Li 1s signal is apparent and indicates the formation of LiF, we attribute the signal at 684.4 eV partly to LiF. The peak at around 687.0 eV is in the same binding energy range as the one attributed to lithium oxyfluorophosphate. A Li free oxyfluorophosphate seems to be formed during cycling as no corresponding peak is detectable in the Li 1s region. The Ce 3d region (Figure 9i) exhibits the same signals as after exposure to LP30. However, the intensities of the Ce^{3+} and Ce^{4+} fluoride signals decrease compared to the intensities of the

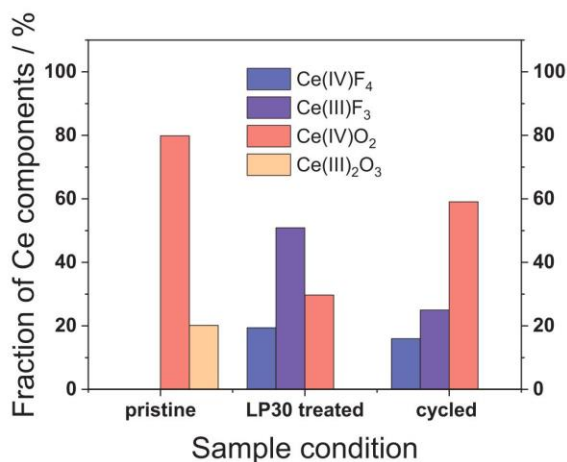


Figure 10. Evaluation of the Ce 3d region of CeO₂-coated thin film cathodes under different conditions as a fraction of Ce components.

corresponding CeO_{2-δ} signals. This indicates a lower amount of the CeF₄ compounds (Figure 10). It is evident from the ratio of the total amount of the Ce compounds that the fraction of CeF₃ decreases, while the fraction of CeO₂ increases. The fraction of CeF₄ remains constant. This shows that CeF₃ converts back to CeO₂ during cycling, possibly due to the release of oxygen from the cathode material, which is known to happen during cycling.^[87,88] However, it is also possible to interpret changes in the integrated peak intensity (Figure S8, Supporting Information), which is used to calculate the ratio. The integrated peak intensity of the CeO₂ signals stays rather constant, while those of the CeF₃ and CeF₄ signals decrease by 78% and 63%, respectively. Thus, cerium fluoride seems to detach from the surface during cycling. However, the XPS results reveal that the CEI components undergo changes during cycling, that is, the CEI is less stable as for the Al₂O₃-coated thin film, which is expected from the lower Gibbs free energy $\Delta G_{\text{CeO}_2}^\circ = -26 \text{ kJ mol}^{-1}$. This instability explains the decrease in capacity over time. As the coating is dissolved, areas of the cathode material get exposed to harmful species in the electrolyte and the cathode material degrades.

3. Conclusions

In this paper, we investigated the surface stability and the reaction products of Al₂O₃ and CeO₂-coated NCM111 thin film cathodes during cycling. Electrochemical characterization confirms the beneficial effect of the Al₂O₃ coating on the long term cycling performance of the cathodes, whereas the CeO₂-coated thin film shows an even worse cell performance than the uncoated cathode. Impedance measurements reveal an increased charge transfer resistance for both coated cathodes as the coating and the formation of a CEI deteriorates lithium ion exchange with the electrolyte. The differences in cycling performance of the three cathodes are correlated with the structural stability of the coating layer. XPS analysis confirms the

formation of a CEI in case of the uncoated cathode, which is composed of the reaction products from electrolyte decomposition and dissolved transition metal ions. The degradation of the cathode active material is responsible for the observed capacity fading. In addition, the XPS analysis reveals that a spontaneous fluorination reaction between coating and the conductive salt LiPF₆ occurs for both coatings. For the Al₂O₃-coated thin film, the fluorination acts as a passivation, hindering HF attack and effectively protecting the cathode active material from degradation. In contrast, the fluorinated CeO₂ coating is less stable against corrosion leading to surface degradation during cycling and a worse electrochemical performance of the corresponding cell. The results emphasize that a high chemical stability is mandatory for appropriate coatings in order to prevent surface degradation of the cathode active material.

4. Experimental Section

Thin Film Preparation and Coating: The model thin film cathodes were prepared via a sol-gel approach using spin-coating as described in ref. [30]. In brief, stoichiometric amounts of lithium nitrate (LiNO₃·H₂O, 99.99%), nickel (II) nitrate hexahydrate (Ni(NO₃)₂·6 H₂O, 99.999%), cobalt (II) nitrate hexahydrate (Co(NO₃)₂·6 H₂O, 99.999%), manganese (II) nitrate tetrahydrate (Mn(NO₃)₂·4 H₂O, 99.99%), and 150 mg polyvinylpyrrolidone (PVP, average molecular weight of 40 000) were dissolved in a mixture of 0.5 mL deionized water and 3.5 mL ethanol. Subsequently, the mixture was deposited on a Pt-coated (100 nm) sapphire substrate using spin-coating (3000 rpm, 45 s). All chemicals were purchased from Sigma Aldrich. The as-prepared NCM thin films were coated with an ultrathin and homogenous surface layer using ALD. ALD enables growth with atomic-level thickness control and high conformity yielding dense coatings even on porous substrates.^[53,55,89] The Al₂O₃ and CeO₂ coatings were deposited in a commercial thermal ALD system (Picosun R200 Standard) at 250 °C. Trimethylaluminum (TMA, STREM Chemicals, min. 98%) and deionized water (DI-H₂O) were used as precursors for the deposition of the aluminum oxide. TMA and DI-H₂O were pulsed for 0.5 and 3 s, respectively, and the system was purged with Argon for 10 s after each precursor pulse. 20 cycles resulted in an Al₂O₃ layer of ≈2 nm thickness.^[30,32] Tetrakis(2,2,6,6-tetramethyl-3,5-heptanedionato)cerium(IV) (Ce(TMHD)₄, STREM Chemicals, min. 97%) and ozone, which was produced by an ozone generator (AC-2025, Teledyne API), were used as precursors for the CeO₂ deposition. The precursor Ce(TMHD)₄ was kept at 235 °C. Each, Ce(TMHD)₄ and ozone were pulsed for 2 s, and each pulse was followed by a 60 s Ar purge step. 63 cycles resulted in a CeO₂ layer of ≈2 nm thickness.^[53–55] A Si wafer was additionally placed in the ALD reaction chamber, which allowed the determination of the thickness of the deposited thin films using X-ray reflectivity (Siemens/Bruker D5000 X-ray diffraction system).

Electrochemical Characterization: Assembly of the pouch bag cells was carried out in an Ar filled glove box to ensure oxygen and water levels below 1 ppm. A half-cell setup, using metallic lithium (100 μm thickness, Albemarle Germany GmbH) as counter and reference electrode, was chosen for the electrochemical characterization of the uncoated and coated NCM thin film model systems. The cathode thin films acted as the working electrode. Separation of the electrodes was achieved by using two Whatman glass fiber separator (GF-A) soaked with 120 μL of electrolyte (1 M LiPF₆ as conducting salt in EC/DMC, LP30, battery grade, ≤ 15 ppm, Sigma Aldrich). Electrochemical analysis was performed using a VMP300 potentiostat by Biologic. Before measurement, open-circuit voltage (OCV) measurements were carried out to ensure equilibrium inside the cell. To guarantee comparability between the different cathode thin films and the cell performance, the measurement was conducted as follows: after measuring OCV for 30 min, the cells were charged to 4.2 V versus Li/Li⁺ with a constant current of 1.5 μA. After charging, the cells were discharged with 1.5 μA

to 4.0 V versus Li/Li⁺ and kept at the potential for 2 h to ensure that equilibrium was reached. Potentiostatic electrochemical impedance spectroscopy (PEIS) between 10 mHz and 100 kHz with an amplitude of 10 mV was performed at 4.0 V versus Li/Li⁺. Subsequently, the cells were discharged further with 1.5 μ A to a potential of 3.0 V versus Li/Li⁺. All measurements were performed at room temperature. For the post-mortem characterization the electrochemical cells were disassembled, the cathode films were rinsed five times with DMC, and subsequently dried at 60 °C for 18 h.

Structural Characterization: For the morphological analysis of the surface a Zeiss SMT Merlin high resolution Schottky field-emission scanning electron microscope (HRSEM) was used with a voltage of 3 kV and an emission current of 100 pA. Images were taken in high resolution mode with a magnification of 10,000 and a working distance of 5 mm. X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) was performed using a PHI5000 Versa Probe II. Using a transfer vessel the samples were kept under Ar during the introduction into the XPS system. A monochromatic Al K α source ($h\nu = 1486.6$ eV, 100 W) with a spot size of 5×5 μ m was used for analysis, utilizing a dual beam charge neutralizer to avoid charging effects. The pass energy used for the detail spectra was 23.5 eV with a step size of 0.2 eV. All spectra were calibrated to the signal of adventitious carbon (284.8 eV). Analysis of the acquired data was done using CasaXPS version 2.3.25.^[90]

Supporting Information

Supporting Information is available from the Wiley Online Library or from the author.

Acknowledgements

H.H. and M.T.E. thank the German Federal Ministry of Education and Research (BMBF) for providing the funding support from the NanoMatFutur project NiKo (03XP0093) as well as Neal Fairley for helping in the interpretation of the XPS measurements. M.T.E. acknowledges financial support from the German Research Foundation (DFG) via the Heisenberg Program (Grant EL 863/6-1). P.K. and S.C. acknowledges financial support from the German Research Foundation (DFG) via the collaborative research center SFB 1083 (project-ID 223848855).

Open access funding enabled and organized by Projekt DEAL.

Conflict of Interest

The authors declare no conflict of interest.

Data Availability Statement

The data that support the findings of this study are available from the corresponding author upon reasonable request.

Keywords

atomic layer deposition, lithium-ion battery, nickel cobalt manganese oxides cathode, oxide coatings, surface degradation, thin film cathode, X-ray photoelectron spectroscopy

Received: October 24, 2022

Revised: December 21, 2022

Published online:

- [1] K. Mizushima, P. C. Jones, P. J. Wiseman, J. B. Goodenough, *Solid State Ionics* **1981**, 3–4, 171.
- [2] Y. Ding, R. Wang, L. Wang, K. Cheng, Z. Zhao, D. Mu, B. Wu, *Energy Procedia* **2017**, 105, 2941.
- [3] A. Manthiram, B. Song, W. Li, *Energy Storage Mater.* **2017**, 6, 125.
- [4] J. Kim, H. Ma, H. Cha, H. Lee, J. Sung, M. Seo, P. Oh, M. Park, J. Cho, *Energy Environ. Sci.* **2018**, 11, 1449.
- [5] Y. Ding, D. Mu, B. Wu, R. Wang, Z. Zhao, F. Wu, *Appl. Energy* **2017**, 195, 586.
- [6] N. Nitta, F. Wu, J. T. Lee, G. Yushin, *Mater. Today* **2015**, 18, 252.
- [7] W. Li, B. Song, A. Manthiram, *Chem. Soc. Rev.* **2017**, 46, 3006.
- [8] S.-K. Jung, H. Gwon, J. Hong, K.-Y. Park, D.-H. Seo, H. Kim, J. Hyun, W. Yang, K. Kang, *Adv. Energy Mater.* **2014**, 4, 1300787.
- [9] K. Edström, T. Gustafsson, J. O. Thomas, *Electrochim. Acta* **2004**, 50, 397.
- [10] C. L. Campion, W. Li, B. L. Lucht, *J. Electrochem. Soc.* **2005**, 152, A2327.
- [11] N. P. W. Pieczonka, Z. Liu, P. Lu, K. L. Olson, J. Moote, B. R. Powell, J.-H. Kim, *J. Phys. Chem. C* **2013**, 117, 15947.
- [12] Y. Qin, D. Wang, M. Liu, C. Shen, Y. Hu, Y. Liu, B. Guo, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2021**, 13, 49445.
- [13] K. Matsumoto, K. Nakahara, K. Inoue, S. Iwasa, K. Nakano, S. Kaneko, H. Ishikawa, K. Utsugi, R. Yuge, *J. Electrochem. Soc.* **2014**, 161, A831.
- [14] M. Lang, M. S. D. Darma, K. Kleiner, L. Riekehr, L. Mereacre, M. Ávila Pérez, V. Liebau, H. Ehrenberg, *J. Power Sources* **2016**, 326, 397.
- [15] M. Evertz, F. Horsthemke, J. Kasnatscheew, M. Börner, M. Winter, S. Nowak, *J. Power Sources* **2016**, 329, 364.
- [16] S. F. F. Lux, I. T. T. Lucas, E. Pollak, S. Passerini, M. Winter, R. Kostecki, *Electrochem. Commun.* **2012**, 14, 47.
- [17] J. Lütchefeld, H. Hemmelmann, S. Wachs, K. J. Mayrhofer, M. T. Elm, B. B. Berkes, *J. Phys. Chem. C* **2022**, 126, 17204.
- [18] B. S. Parimalam, B. L. Lucht, *J. Electrochem. Soc.* **2018**, 165, A251.
- [19] D. R. Gallus, R. Schmitz, R. Wagner, B. Hoffmann, S. Nowak, I. Cekic-Laskovic, R. W. Schmitz, M. Winter, *Electrochim. Acta* **2014**, 134, 393.
- [20] T. He, Y. Lu, Y. Su, L. Bao, J. Tan, L. Chen, Q. Zhang, W. Li, S. Chen, F. Wu, *ChemSusChem* **2018**, 11, 1639.
- [21] B. Han, B. Key, S. H. Lapidus, J. C. Garcia, H. Iddir, J. T. Vaghey, F. Dogan, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2017**, 9, 41291.
- [22] T. Weigel, F. Schipper, E. M. Erickson, F. A. Susai, B. Markovsky, D. Aurbach, *ACS Energy Lett.* **2019**, 4, 508.
- [23] C. Liang, F. Kong, R. C. Longo, C. Zhang, Y. Nie, Y. Zheng, K. Cho, *J. Mater. Chem. A* **2017**, 5, 25303.
- [24] J. W. Kim, J. A. Travis, E. Hu, K. W. Nam, S. C. Kim, C. S. Kang, J. H. Woo, X. Q. Yang, S. M. George, K. H. Oh, S. J. Cho, S. H. Lee, *J. Power Sources* **2014**, 254, 190.
- [25] C. L. Liao, Y. H. Lee, K. Z. Fung, *J. Alloys Compd.* **2007**, 436, 303.
- [26] K. X. Wang, X. H. Li, J. S. Chen, *Adv. Mater.* **2015**, 27, 527.
- [27] W. Sun, M. Xie, X. Shi, L. Zhang, *Mater. Res. Bull.* **2015**, 61, 287.
- [28] K. Liu, G. L. Yang, Y. Dong, T. Shi, L. Chen, *J. Power Sources* **2015**, 281, 370.
- [29] S. Dong, Y. Zhou, C. Hai, J. Zeng, Y. Sun, Y. Shen, X. Li, X. Ren, G. Qi, X. Zhang, L. Ma, *Ceram. Int.* **2019**, 45, 144.
- [30] H. Hemmelmann, J. K. Dinter, M. T. Elm, *Adv. Mater. Interfaces* **2021**, 8, 2002074.
- [31] R. S. Negi, S. P. Culver, A. Mazilkin, T. Brezesinski, M. T. Elm, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2020**, 12, 31392.
- [32] R. S. Negi, S. P. Culver, M. Wiche, S. Ahmed, K. Volz, M. T. Elm, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2021**, 23, 6725.
- [33] R. S. Negi, E. Celik, R. Pan, R. Stäglich, J. Senker, M. T. Elm, *ACS Appl. Energy Mater.* **2021**, 4, 3369.
- [34] N. D. Phillip, R. E. Ruther, X. Sang, Y. Wang, R. R. Unocic, A. S. Westover, C. Daniel, G. M. Veith, *ACS Appl. Energy Mater.* **2019**, 2, 1405.

- [35] K. T. Jung, G. B. Cho, K. W. Kim, T. H. Nam, H. M. Jeong, S. C. Huh, H. S. Chung, J. P. Noh, *Thin Solid Films* **2013**, 546, 414.
- [36] Y. J. Kim, H. Kim, B. Kim, D. Ahn, J. G. Lee, T. J. Kim, D. Son, J. Cho, Y. W. Kim, B. Park, *Chem. Mater.* **2003**, 15, 1505.
- [37] L. Nation, J. Li, C. James, Y. Qi, N. Dudney, B. W. Sheldon, *J. Power Sources* **2017**, 364, 383.
- [38] R. Azmi, V. Trouillet, M. Strafela, S. Ulrich, H. Ehrenberg, M. Bruns, *Surf. Interface Anal.* **2018**, 50, 43.
- [39] W. Liu, X. Li, D. Xiong, Y. Hao, J. Li, H. Kou, B. Yan, D. Li, S. Lu, A. Koo, K. Adair, X. Sun, *Nano Energy* **2018**, 44, 111.
- [40] Y. S. Jung, A. S. Cavanagh, A. C. Dillon, M. D. Groner, S. M. George, S.-H. Lee, *J. Electrochem. Soc.* **2010**, 157, A75.
- [41] Y. S. Jung, A. S. Cavanagh, L. A. Riley, S. H. Kang, A. C. Dillon, M. D. Groner, S. M. George, S. H. Lee, *Adv. Mater.* **2010**, 22, 2172.
- [42] D. Guan, J. A. Jeevarajan, Y. Wang, *Nanoscale* **2011**, 3, 1465.
- [43] R. L. Patel, H. Xie, J. Park, H. Y. Asl, A. Choudhury, X. Liang, *Adv. Mater. Interfaces* **2015**, 2, 1570039.
- [44] D. S. Hall, R. Gauthier, A. Eldesoky, V. S. Murray, J. R. Dahn, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2019**, 11, 14095.
- [45] C. C. Wang, A. Manthiram, *J. Mater. Chem. A* **2013**, 1, 10209.
- [46] M. R. Laskar, D. H. K. Jackson, S. Xu, R. J. Hamers, D. Morgan, T. F. Kuech, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2017**, 9, 11231.
- [47] J. Kasnatscheew, U. Rodehorst, B. Streipert, S. Wiemers-Meyer, R. Jakelski, R. Wagner, I. C. Laskovic, M. Winter, *J. Electrochem. Soc.* **2016**, 163, A2943.
- [48] J. Kasnatscheew, M. Evertz, B. Streipert, R. Wagner, R. Klöpsch, B. Vortmann, H. Hahn, S. Nowak, M. Amereller, A. C. Gentschev, P. Lamp, M. Winter, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2016**, 18, 3956.
- [49] Y. Oh, D. Ahn, S. Nam, B. Park, *J. Solid State Electrochem.* **2010**, 14, 1235.
- [50] Y. Su, S. Cui, Z. Zhuo, W. Yang, X. Wang, F. Pan, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2015**, 7, 25105.
- [51] N. Dannehl, S. O. Steinmüller, D. V. Szabó, M. Pein, F. Sigel, L. Esmejan, U. Hasenkox, B. Schwarz, S. Indris, H. Ehrenberg, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2018**, 10, 43131.
- [52] R. S. Negi, Y. Yusim, R. Pan, S. Ahmed, K. Volz, R. Takata, F. Schmidt, A. Henss, M. T. Elm, *Adv. Mater. Interfaces* **2022**, 9, 2101428.
- [53] M. F. Zscherp, J. Glaser, C. Becker, A. Beyer, P. Cop, J. Schörmann, K. Volz, M. T. Elm, *Cryst. Growth Des.* **2020**, 20, 2194.
- [54] E. Celik, P. Cop, R. S. Negi, A. Mazilkin, Y. Ma, P. Klement, J. Schörmann, S. Chatterjee, T. Brezesinski, M. T. Elm, *ACS Nano* **2022**, 16, 3182.
- [55] P. Cop, E. Celik, K. Hess, Y. Moryson, P. Klement, M. T. Elm, B. M. Smarsly, *ACS Appl. Nano Mater.* **2020**, 3, 10757.
- [56] C. Ho, I. D. Raistrick, R. A. Huggins, *J. Electrochem. Soc.* **1980**, 127, 343.
- [57] R. Ruess, S. Schweidler, H. Hemmelmann, G. Conforto, A. Bielefeld, D. A. Weber, J. Sann, M. T. Elm, J. Janek, *J. Electrochem. Soc.* **2020**, 167, 100532.
- [58] S. Skale, V. Doleček, M. Slemnik, *Corros. Sci.* **2007**, 49, 1045.
- [59] J. Huang, *Electrochim. Acta* **2018**, 281, 170.
- [60] M. D. Levi, D. Aurbach, *J. Phys. Chem. B* **2004**, 108, 11693.
- [61] H. Nara, K. Morita, D. Mukoyama, T. Yokoshima, T. Momma, T. Osaka, *Electrochim. Acta* **2017**, 241, 323.
- [62] S. Rodrigues, N. Munichandraiah, A. K. Shukla, *J. Power Sources* **2000**, 87, 12.
- [63] S.-B. Son, D. Robertson, Y. Tsai, S. Trask, A. Dunlop, I. Bloom, *J. Electrochem. Soc.* **2020**, 167, 160508.
- [64] R. Sahore, F. Dogan, I. D. Bloom, *Chem. Mater.* **2019**, 31, 2884.
- [65] W. Cao, Q. Li, X. Yu, H. Li, *eScience* **2022**, 2, 47.
- [66] J. Fleig, *Solid State Ionics* **2002**, 150, 181.
- [67] X. Guo, Z. Zhang, *Acta Mater.* **2003**, 51, 2539.
- [68] M. T. Elm, J. D. Hofmann, C. Suchomski, J. Janek, T. Brezesinski, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2015**, 7, 11792.
- [69] H.-R. Kim, S.-G. Woo, J.-H. Kim, W. Cho, Y.-J. Kim, *J. Electroanal. Chem.* **2016**, 782, 168.
- [70] K. Ishidzu, Y. Oka, T. Nakamura, *Solid State Ionics* **2016**, 288, 176.
- [71] H.-H. Ryu, K.-J. Park, C. S. Yoon, Y.-K. Sun, *Chem. Mater.* **2018**, 30, 1155.
- [72] S. T. Myung, K. Izumi, S. Komaba, Y. K. Sun, H. Yashiro, N. Kumagai, *Chem. Mater.* **2005**, 17, 3695.
- [73] G. Vinothkumar, S. Rengaraj, P. Arunkumar, S. W. Cha, K. Suresh Babu, *J. Phys. Chem. C* **2019**, 123, 541.
- [74] K. Michel, J.-P. Eufinger, G. Ulbrich, M. Lerch, J. Janek, M. T. Elm, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2017**, 19, 17661.
- [75] S. Omar, J. C. Nino, *Acta Mater.* **2013**, 61, 5406.
- [76] D. Marrocchelli, S. R. Bishop, H. L. Tuller, B. Yildiz, *Adv. Funct. Mater.* **2012**, 22, 1958.
- [77] H. L. Tuller, S. R. Bishop, *Annu. Rev. Mater. Res.* **2011**, 41, 369.
- [78] M. L. Williams, *Occup. Environ. Med.* **1996**, 53, 504.
- [79] L. Ma, L. Ellis, S. L. Glazier, X. Ma, Q. Liu, J. Li, J. R. Dahn, *J. Electrochem. Soc.* **2018**, 165, A891.
- [80] W. Zhao, G. Zheng, M. Lin, W. Zhao, D. Li, X. Guan, Y. Ji, G. F. Ortiz, Y. Yang, *J. Power Sources* **2018**, 380, 149.
- [81] G. Yang, J. Shi, C. Shen, S. Wang, L. Xia, H. Hu, H. Luo, Y. Xia, Z. Liu, *RSC Adv.* **2017**, 7, 26052.
- [82] J. C. Dupin, D. Gonbeau, H. Benqlilou-Moudden, P. Vinatier, A. Levasseur, *Thin Solid Films* **2001**, 384, 23.
- [83] J. F. Moulder, W. F. Stickle, P. E. Sobol, K. D. Bomben, *The Handbook of X-ray Photoelectron-Spectroscopy* (Ed: J. Chastain), Perkin-Elmer Corporation, Eden Prairie **1995**.
- [84] M. Pietrowski, M. Zieliński, E. Alwin, A. Suchora, J. Gawarecka, *RSC Adv.* **2019**, 9, 5711.
- [85] M. Gauthier, T. J. Carney, A. Grimaud, L. Giordano, N. Pour, H.-H. Chang, D. P. Fenning, S. F. Lux, O. Paschos, C. Bauer, F. Maglia, S. Lupart, P. Lamp, Y. Shao-Horn, *J. Phys. Chem. Lett.* **2015**, 6, 4653.
- [86] D. S. Kim, Y. Y. Yu, K. Char, *J. Appl. Phys.* **2004**, 96, 2278.
- [87] R. Jung, M. Metzger, F. Maglia, C. Stinner, H. A. Gasteiger, *J. Electrochem. Soc.* **2017**, 164, A1361.
- [88] J. Wandt, A. T. S. Freiberg, A. Ogrodnik, H. A. Gasteiger, *Mater. Today* **2018**, 21, 825.
- [89] E. Celik, R. S. Negi, M. Bastianello, D. Boll, A. Mazilkin, T. Brezesinski, M. T. Elm, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2020**, 22, 11519.
- [90] N. Fairley, V. Fernandez, M. Richard-Plouet, C. Guillot-Deudon, J. Walton, E. Smith, D. Flahaut, M. Greiner, M. Biesinger, S. Tougaard, D. Morgan, J. Baltrusaitis, *Appl. Surf. Sci. Adv.* **2021**, 5, 100112.

5 Fazit und Ausblick

Die Weiterentwicklung von Energiespeichern ist ein Thema, was auch in den kommenden Jahren relevant bleiben wird. Neben anderen Speichertechnologien (z.B. Redox-Flow-Batterien, Natrium-Ionen-Batterien) ist auch die Weiterentwicklung der etablierten LIB von essentieller Bedeutung. Die bestehenden Eigenschaften der LIB sollen dabei verbessert werden, um die Langlebigkeit der Zellen zu erhöhen, höhere Entladekapazitäten zu erreichen und Zellwiderstände zu minimieren. Hierzu ist es insbesondere wichtig, Grenzflächenreaktionen zu verstehen und, insofern sie schädlich für die Leistung der Batterie sind, zu unterbinden. Einfach herzustellende Modellsysteme bieten hierbei die Möglichkeit, das Verständnis für diese Grenzflächenreaktionen zu verbessern und beispielsweise die Wirkungsweise von Schutzschichten zu studieren. Die so gewonnen Erkenntnisse helfen dabei, neue effiziente Optimierungsstrategien zu entwickeln.

In dieser Arbeit wurde eine Methode entwickelt, um das Kathodenmaterial $\text{LiNi}_{0,33}\text{Co}_{0,33}\text{Mn}_{0,33}\text{O}_2$ (NCM111) als Dünnschicht mittels Rotationsbeschichtung abzuscheiden und so ein Modellsystem zur Untersuchung der Grenzflächenreaktionen des Kathodenmaterials zu erhalten. Die in dieser Arbeit präsentierten strukturellen und elektrochemischen Untersuchungen zeigen, dass die hergestellten Dünnschichtmodellkathoden vergleichbare Eigenschaften zeigen wie real verwendete, pulverbasierte Kathodenmaterialien. So lassen sich die gewonnenen Ergebnisse auf Realsysteme übertragen. Die Dünnschichtkathoden eröffnen die Möglichkeit, oberflächensensitive Messmethoden wie SIMS, AFM oder XPS in vollem Ausmaß nutzbar zu machen und so neue Erkenntnisse zu Oberflächen- und Grenzflächenprozessen auf der Kathode zu gewinnen.

Erste Vergleichsstudien zwischen Dünnschichtkathoden, welche keine Schutzschicht hatten oder eine Al_2O_3 -Schutzbeschichtung trugen, zeigen ein qualitativ vergleichbares Zyklierverhalten wie pulverbasierte Äquivalente. Eine Stabilisierung der kristallinen Struktur des NCM durch eine Schutzbeschichtung lässt sich durch XRD- und Raman-Untersuchungen vor und nach der Zyklierung zeigen. In *post mortem* XPS-Analysen konnte auf den unbeschichteten Kathoden fluorhaltige Degradationsprodukte detektiert werden, welche normalerweise durch Signale der Bindemittel in Kompositkathoden überdeckt werden und daher nur schwer bis gar nicht zugänglich sind mit der verwendeten Analysetechnik. Hier zeigt sich der Vorteil der Modellsysteme.

In der zweiten hier aufgeführten Studie wird die Stabilität der Oberfläche von Kathodenmaterialien untersucht, die entweder keine Beschichtung aufweisen, oder mit Al_2O_3 oder CeO_2 beschichtet wurden. Untersucht wurde das Verhalten der entsprechenden Schichten, wenn sie mit LiPF_6 -haltigem organischen Elektrolyt in Kontakt kommen, und wie sich die Oberfläche nach der elektrochemischen Zyklisierung verändert hat. Es zeigte sich, dass mit Al_2O_3 beschichtete Kathodendünnschichten ein stabileres Zyklierverhalten gegenüber unbeschichteten Dünnschichtkathoden aufweisen. Mit CeO_2 -beschichtetes Kathodenmaterial zeigte keine derartige Verbesserung der Zyklenstabilität.

Um dieses Verhalten zu erklären, wurden zunächst Dünnschichten mit entsprechender Oberflächenmodifikation in Kontakt mit Elektrolyt gebracht und deren Oberfläche im Anschluss daran untersucht. Thermodynamische Rechnungen ließen darauf schließen, dass es zu einer Fluorierung der oxidischen Schutzschichten kommt, wenn diese mit dem Elektrolyten in Kontakt kommen. XPS-Analysen konnten diese spontan stattfindende Reaktion bestätigen und zeigten zudem an zyklisierten Proben, welche Langzeitstabilität diese Fluorierung aufweist. Ein Al_2O_3 -beschichtetes Kathodenmaterial zeigte im Verlauf der elektrochemischen Behandlung keine Veränderung seiner Oberfläche. Dies ist auch eine Erklärung für die Langzeitstabilisierung von derart beschichteten CAM, welche auf die Al_2O_3 -Schutzbeschichtung zurückzuführen ist. Ein CeO_2 -beschichtetes Kathodenmaterial hingegen zeigt zwar eine aufgrund thermodynamischer Betrachtungen zu erwartende Fluorierung bei Kontakt mit dem Elektrolyten. Allerdings ist die freie Gibbs-Energie der Reaktion unter Standardbedingungen deutlich kleiner im Vergleich zu der bei Al_2O_3 stattfindenden Reaktion. Die Schutzbeschichtung erweist sich als nicht langzeitstabil, da sich die Zusammensetzung der Oberfläche nach der Zyklisierung verändert hat. Diese durch XPS gewonnen Ergebnisse ließen sich durch die erhaltenen Daten aus der Auswertung der Impedanzmessungen bestätigen. Die Kombination aus struktureller Untersuchung mittels XPS und elektrochemischer Analyse mittels Impedanzspektroskopie der Grenzfläche des Kathodenmaterials eröffnet eine Möglichkeit, die ansonsten nur schwer zu analysierende Oberfläche von LIB-Kathodenmaterialien zugänglich zu machen. So lässt sich die Methodik nutzen, um zukünftige Beschichtungsmaterialien auf ihre Einsatzfähigkeit als Schutzbeschichtung in der LIB zu testen.

Diese Arbeit zeigt somit, dass mittels Rotationsbeschichtung hergestellte Sol-Gel-basierte Dünnschichtkathoden als Modellsysteme zur Aufklärung von Oberflächen- und Grenzflächenreaktionen genutzt werden können. Das variable Herstellungsverfahren erlaubt es, auch Dünnschichtmodellkathoden variierender Stöchiometrie einfach herzustellen. Diese Modellsysteme könnten genutzt werden, um auch zukünftig Oberflächenmodifikationen, wie

beispielsweise Beschichtung des Kathodenmaterials mit einer Schutzschicht, genaustens elektrochemisch wie strukturell untersuchen zu können. Die so erhaltenen Erkenntnisgewinne am Modellsystem vereinfachen die Auswahl neuer Beschichtungsmaterialien für Realsysteme und optimieren so die Verbesserung von bestehenden Kathodenmaterialien.

Aus dieser Arbeit lassen sich weitere, offene Fragestellungen ableiten, die in zukünftigen Forschungen thematisiert und bearbeitet werden können:

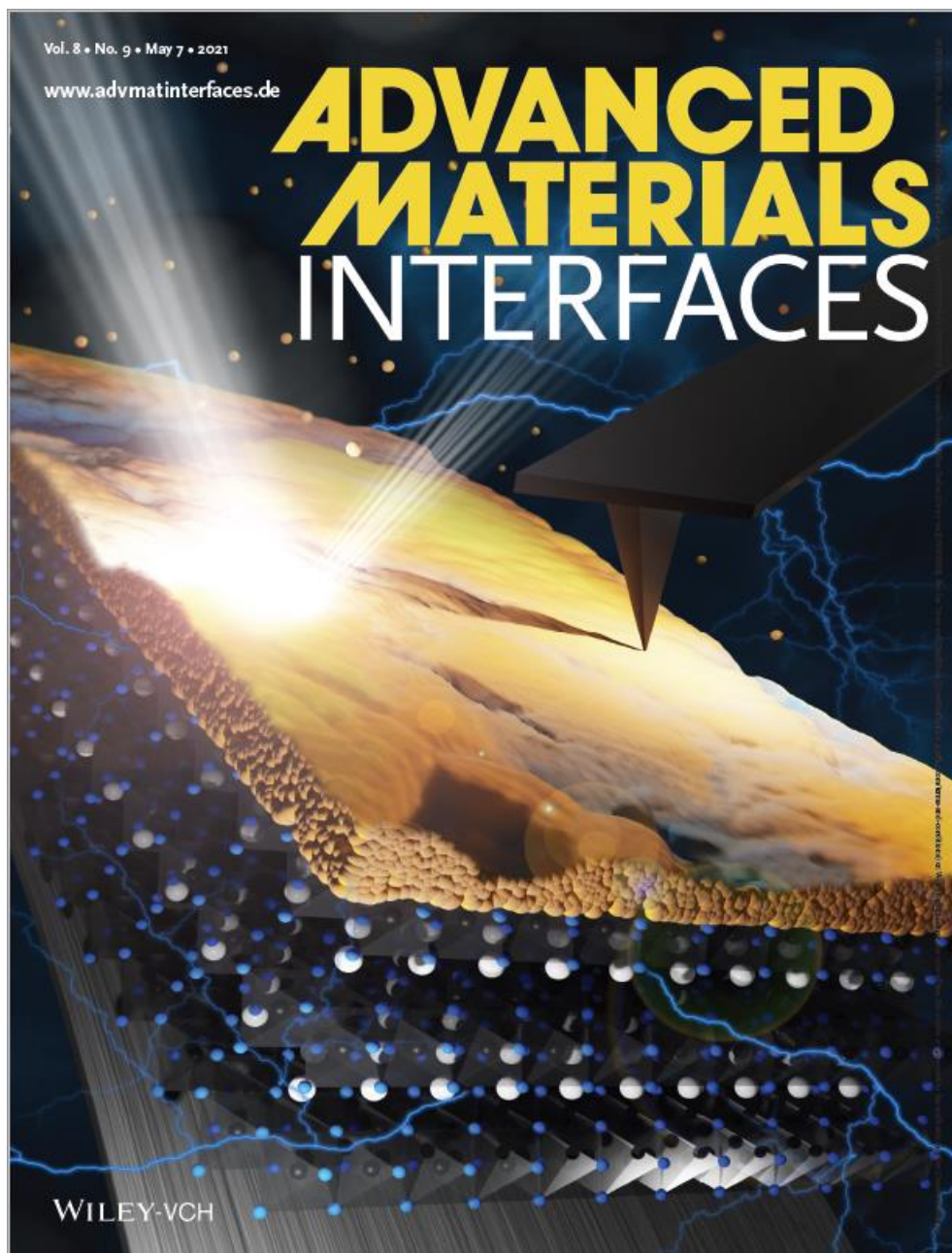
- Neben der Herstellung von NCM111-Dünnschichten sind andere Zusammensetzungen, insbesondere hochnickelhaltige Variationen (z.B. NCM622, NCM811, LNO), denkbar. Auch hier ist es wichtig, die Grenzflächenreaktionen dieser Materialsysteme besser zu verstehen, um so die Oberfläche gezielt optimieren zu können. Aufgrund erster Versuche bietet es sich an, das Substratsystem zu variieren, da im Zuge dieser Arbeit bereits festgestellt wurde, dass bei Nickelgehalten oberhalb von 60%, anteilig am Übergangsmetallgehalt, Nebenreaktionen mit der Platinschicht des Substrats auftreten. Dies führt zur Bildung von Nickeloxid und Lithiumplatinat. Gold als Stromableiter bietet sich hier an, da es bei Gold nicht zu entsprechenden Nebenreaktionen kommt.
- Die hier gewonnen Erkenntnisse können genutzt werden, um äquivalent für Feststoffbatterien die Reaktionen an der Kathoden-Elektrolyt-Zwischenschicht zu untersuchen. So kann auch die Grenzfläche zwischen Kathode und Festelektrolyt analysiert werden. Problematisch kann dabei die Kontaktierung zwischen Elektrolyt und Kathode sein, da die Kontaktfläche zwischen zwei Festkörpern geringer ist im Vergleich zu einer Flüssigkeit und einem Festkörper.
- Weitere Materialien (z.B. MgO, ZrO₂, HfO₂), die ebenfalls als Schutzschicht für Kathodenmaterialien eingesetzt werden, können auf gleiche Weise getestet werden. Auch hier sind die Wirkungsweisen noch nicht näher untersucht. Eine umfassende Vergleichsstudie an unterschiedlichen Beschichtungsmaterialien kann so ermitteln, welches Material für welches Einsatzgebiet die optimalsten Eigenschaften zeigt. So können Zusammenhänge zwischen Materialparametern und Leistung der Zelle gefunden werden, die die zukünftigen Auswahlkriterien besser eingrenzen.

- Es konnte noch nicht geklärt werden, ob eine deckende Schicht optimal ist, da hier der Transport der Li-Ionen blockiert wird. In der Literatur werden daher auch poröse Beschichtungen diskutiert, da Li-Ionen durch die Porenstruktur einen direkten Zugang zur CAM-Oberfläche haben, degradierende Spezies aber von der Beschichtung abgefangen werden sollen. Um zu klären, ob eine poröse Schicht sinnvoll ist und welche entsprechenden Parameter (z.B. Porengröße, Bedeckungsgrad der Kathodenoberfläche) entscheidend für eine gute Beschichtung sind, kann eine gezielte Strukturierung der Beschichtung durchgeführt werden. Eine poröse Beschichtung lässt sich zumeist leichter und kostengünstiger herstellen, was für die großtechnische Anwendung ein Vorteil wäre.
- Durch den Aufbau des Schichtsystems kommt es ausschließlich zu einem ionischen Transport durch die genannten Schichten, während der elektronische Transport über den äußeren Stromkreis geleitet wird. Diese Eigenschaft erlaubt es, ionische Transportprozesse in der CEI, der Beschichtung und/oder dem Kathodenmaterial zu untersuchen, beispielsweise durch die Verfolgung der Diffusion von Li-Isotopen mittels hochauflösender SIMS in Kombination mit elektrochemischen Messverfahren.

6 Anhang

Im Anhang sind weiterführende Informationen zu den in Kapitel 3 behandelten Publikationen aufgeführt.

6.1 Innenliegendes Coverbild Publikation 1



6.2 Zusatzinformationen Publikation 1

© 2021 Wiley-VCH GmbH



Supporting Information

for *Adv. Mater. Interfaces*, DOI: 10.1002/admi.202002074

Thin Film NCM Cathodes as Model Systems to Assess
the Influence of Coating Layers on the Electrochemical
Performance of Lithium Ion Batteries

*Hendrik Hemmelmann, Julius K. Dinter, and Matthias T.
Elm**

WILEY-VCH

Supporting Information

Supporting Information - Thin film NCM cathodes as model systems to assess the influence of coating layers on the electrochemical performance of lithium ion batteries

Hendrik Hemmelmann¹, Julius K. Dinter¹, Matthias T. Elm^{1,2,3}*

1. Center for Materials Research, Justus-Liebig-University Gießen, Heinrich-Buff-Ring 16, 35392 Gießen, Germany

2. Institute of Physical Chemistry, Justus-Liebig-University Gießen, Heinrich-Buff-Ring 17, 35392 Gießen, Germany

3. Institute of Experimental Physics I, Justus-Liebig-University Gießen, Heinrich-Buff-Ring 16, 35392 Gießen, Germany

E-mail: Matthias.elm@phys.chemie.uni-giessen.de

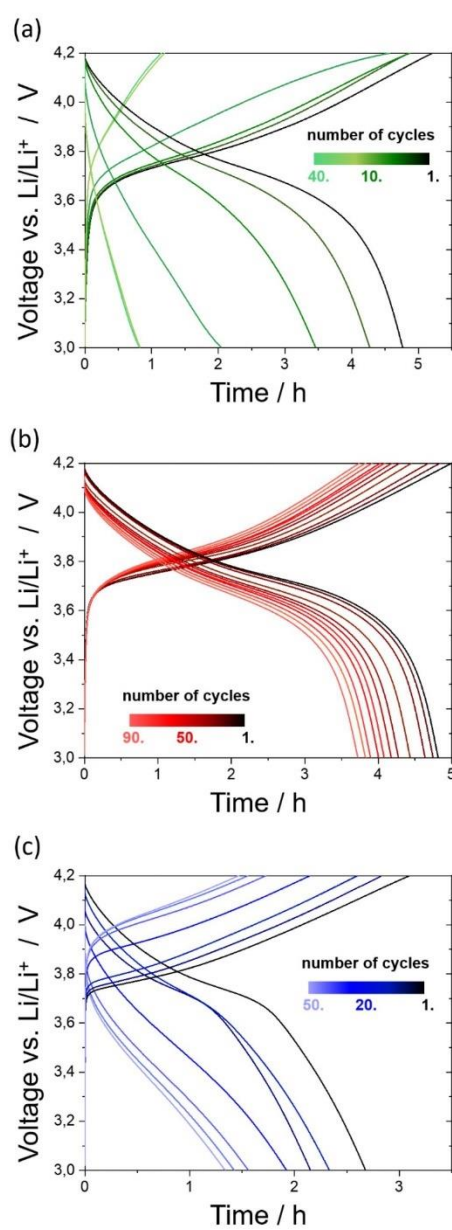


Figure S1: Charge discharge curves of a pristine NCM film (a, green), a sample coated with 2 nm (b, red) and 5 nm (c, blue) alumina.

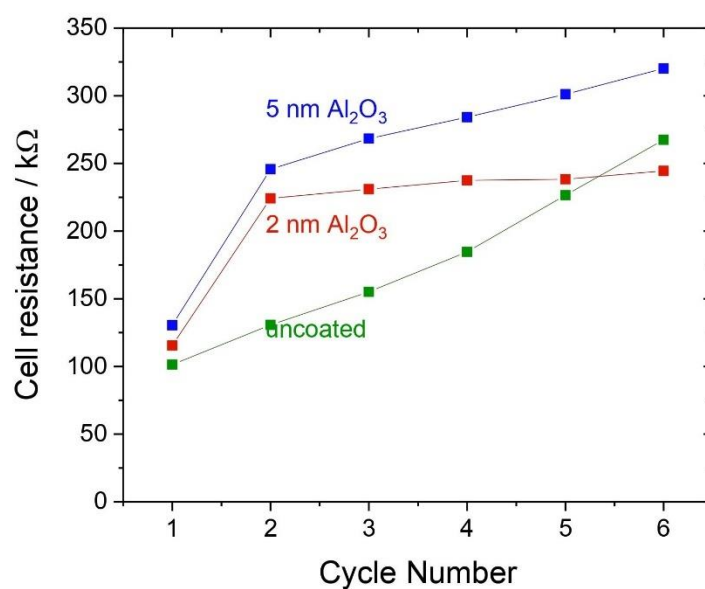


Figure S2: Cell resistance extracted from CV measurements (Fig. 2) of a pristine NCM film (green), a sample coated with 2 nm (red) and 5 nm (blue) alumina.

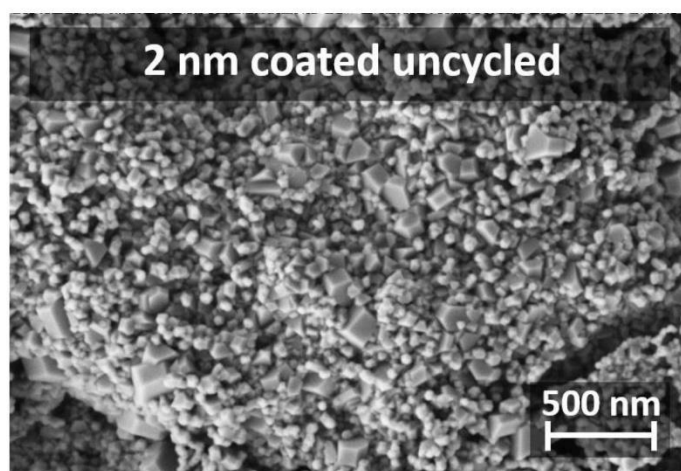


Figure S3: HRSEM image of the surface of a 2 nm coated NCM thin film.

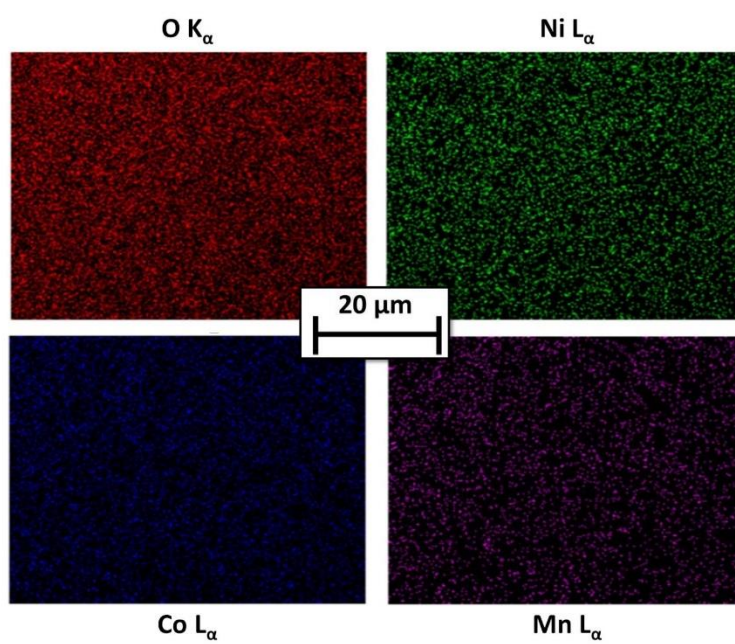


Figure S4: EDX analysis of a pristine NCM thin film.

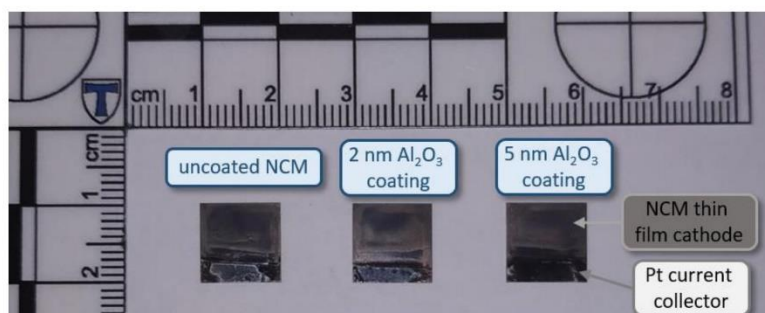


Figure S5: Photograph of a pristine, a 2 nm Al₂O₃ coated and a 5 nm Al₂O₃ coated NCM thin film sample.

6.3 Zusatzinformationen Publikation 2



Supporting Information

for *Adv. Mater. Interfaces*, DOI: 10.1002/admi.202202268

Correlation between Surface Reactions and
Electrochemical Performance of Al₂O₃- and CeO₂-
Coated NCM Thin Film Cathodes

*Hendrik Hemmelmann, Raffael Ruess, Philip Klement,
Jörg Schörmann, Sangam Chatterjee, Joachim Sann,
and Matthias T. Elm**

Supporting Information

**Correlation between Surface Reactions and Electrochemical
Performance of Al₂O₃- and CeO₂-Coated NCM Thin Film Cathodes**

Hendrik Hemmelmann^a, Raffael Ruess^{a,b}, Philip Klement^{a,c}, Jörg Schörmann^{a,c},
Sangam Chatterjee^{a,c}, Joachim Sann^{a,b}, Matthias T. Elm^{a,b,c,*}

^aCenter for Materials Research, Justus-Liebig-University Gießen, Germany, Heinrich-
Buff-Ring 16, 35392 Gießen

^bInstitute of Physical Chemistry, Justus-Liebig-University Gießen, Germany, Heinrich-
Buff-Ring 17, 35392 Gießen

^cInstitute of Experimental Physics I, Justus-Liebig-University Gießen, Germany,
Heinrich-Buff-Ring 16, 35392 Gießen

*e-mail: Matthias.elm@phys.chemie.uni-giessen.de

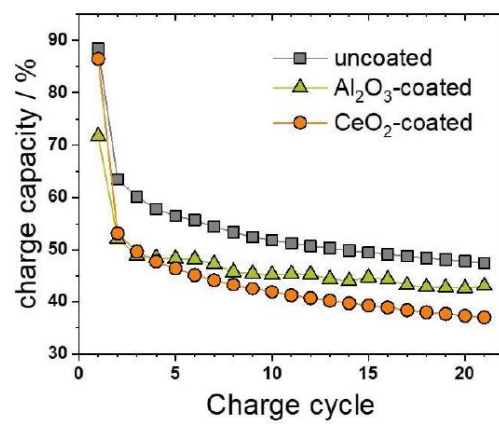


Figure S1: Charge capacity with increasing cycle number for a cell with an uncoated (grey), and Al₂O₃-coated (green), and a CeO₂-coated (orange) thin film cathode.

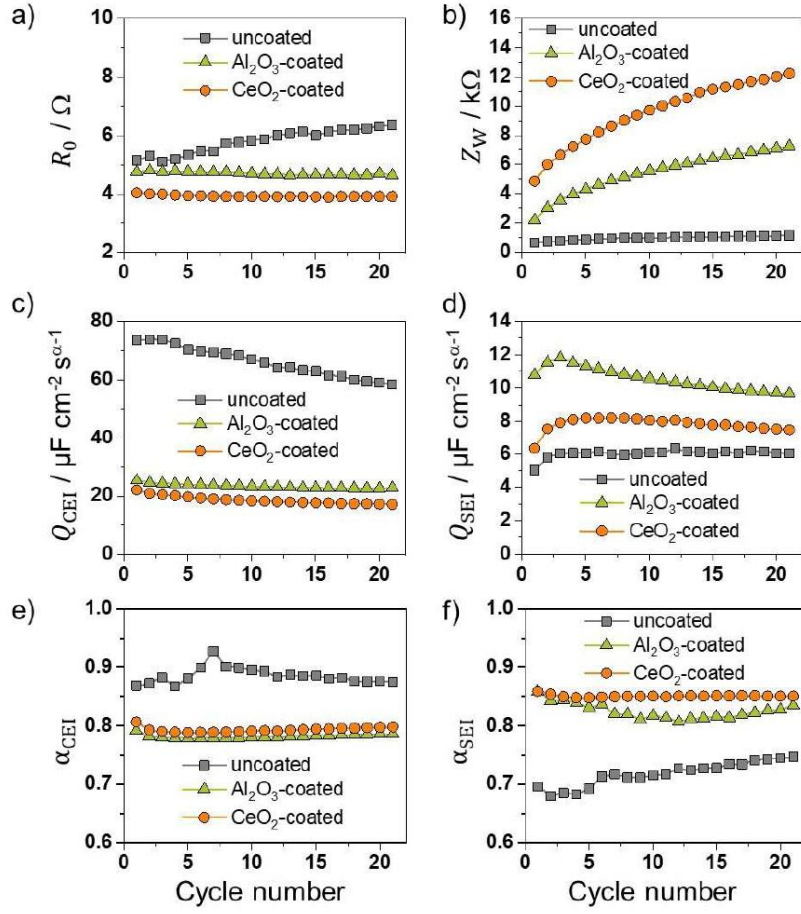


Figure S2: Change of the fitting parameters with increasing cycling number: (a) CPE of the CEI, (b) resistance R_0 , (c) CPE of the SEI, (d) the Warburg impedance Z_W , and α of (e) the CEI, and (f) of the SEI.

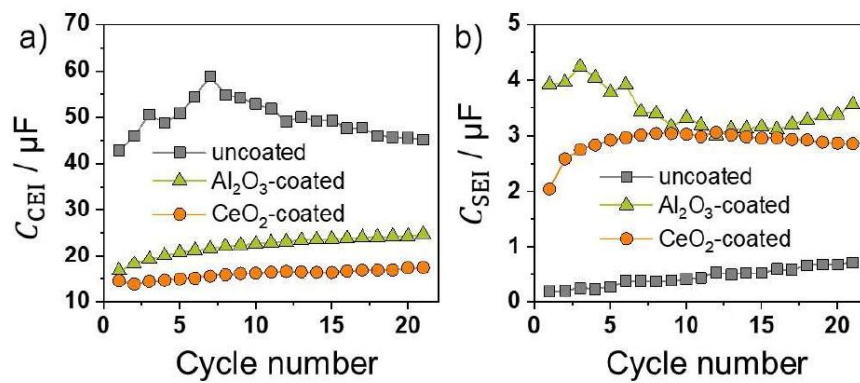


Figure S3: Capacity values of (a) the CEI and (b) of the SEI calculated from the fitting parameters of the constant phase element.

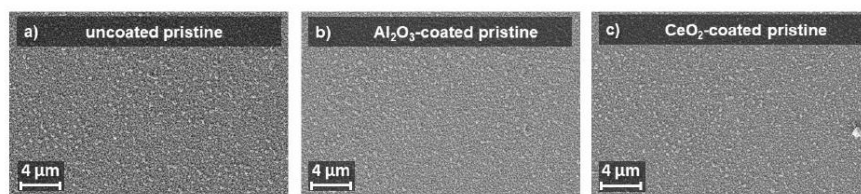


Figure S4: SEM micrographs of the cathode thin films before cycling (a) without coating, (b) with alumina coating, and (c) with ceria coating.

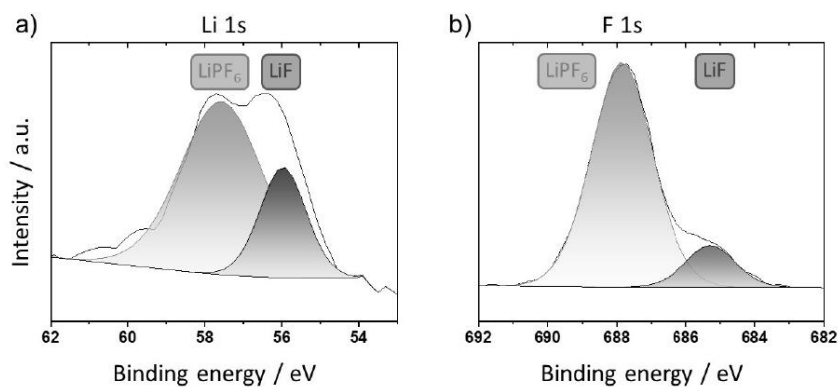


Figure S5: a) XPS measurement of the Li 1s region and b) the F 1s region of LiPF₆ powder showing the contribution from LiPF₆ (light grey) and LiF (dark grey).

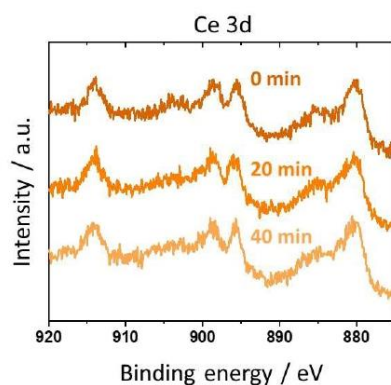


Figure S6: XPS measurement of the Ce 3d region of a CeO₂ coating after placement into the vacuum chamber (top), after 20 min (middle), and after 40 min exposure to vacuum (bottom).

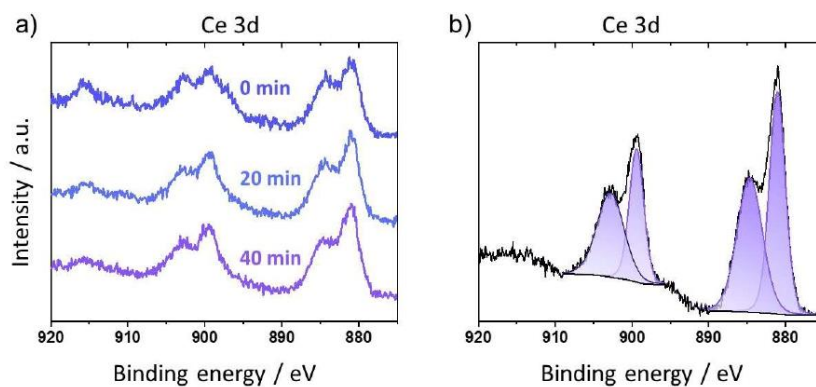


Figure S7: a) XPS measurement of the Ce 3d region of CeF_4 powder after placement into the vacuum chamber (top), after 20 min (middle), and after 40 min exposure to vacuum (bottom).
b) Peak positions for CeF_3 determined via principle component analysis.

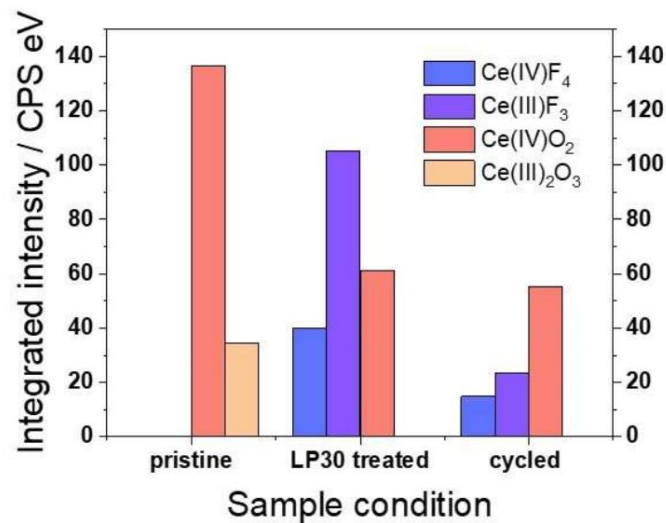


Figure S8: Integrated intensity (counts per second, CPS) of the Ce 3d XPS signal of CeO_2 -coated thin film cathodes under different conditions.

7 Abkürzungsverzeichnis

AFM	Rasterkraftmikroskopie (<i>engl. atomic force microscopy</i>)
ALD	Atomlagenabscheidung (<i>engl. atomic layer deposition</i>)
CAM	Kathodenaktivmaterial (<i>engl. cathode active material</i>)
CEI	feste Kathodenzwischenschicht (<i>engl. cathode electrolyte interface</i>)
CVD	chemische Gasphasenabscheidung (<i>engl. chemical vapor deposition</i>)
DMC	Dimethylcarbonat
EC	Ethylencarbonat
FIB	fokussierter Ionenstrahl (<i>engl. focused ion beam</i>)
HF	Flusssäure
LCO	Lithium-Cobalt-Oxid (LiCoO_2)
LIB	Lithium-Ionen-Batterie
LiPON	Lithium-Phosphor-Oxynitrid
LNMO	Lithium-Nickel-Mangan-Oxid
LNO	Lithium-Nickel-Oxid
NCA	Lithium-Nickel-Cobalt-Aluminium-Oxid
NCM	Lithium-Nickel-Cobalt-Mangan-Oxid
PLD	gepulste Laserdeposition (<i>engl. pulsed laser deposition</i>)
PVD	Physikalische Gasphasenabscheidung (<i>engl. physical vapor deposition</i>)
PVP	Polyvinylpyrrolidon
rpm	Umdrehungen pro Minute (<i>engl. rounds per minute</i>)
SEI	feste Zwischenschicht (<i>engl. solid electrolyte interface</i>)
SIMS	Sekundärionen-Massenspektrometrie
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
TGA	Thermogravimetrieanalyse
TM	Übergangsmetall (<i>engl. transition metals</i>)
TMA	Trimethylaluminium
XPS	Röntgenphotoelektronenspektroskopie (<i>engl. X-ray photoelectron spectroscopy</i>)

8 Literaturverzeichnis

- [1] J. Tübke, *Gesamt-Roadmap Lithium-Ionen-Batterien 2030*, Karlsruhe, **2015**.
- [2] M. Zapf, in *Stromspeicher Und Power-to-Gas Im Deutschen Energiesystem*, **2022**, pp. 93–167.
- [3] R. Schmuch, R. Wagner, G. Hörpel, T. Placke, M. Winter, *Nat Energy* **2018**, *3*, 267–278.
- [4] H. Hemmelmann, R. Ruess, P. Klement, J. Schörmann, S. Chatterjee, J. Sann, M. T. Elm, *Adv Mater Interfaces* **2023**, 2202268.
- [5] B. Xiao, X. Sun, *Adv Energy Mater* **2018**, *8*, 1802057.
- [6] C. H. Hamann, W. Vielstich, in *Elektrochemie*, **2015**, pp. 481–558.
- [7] A. Volta, *Protocol of the Royal Society London* **1832**, *1*, 27–29.
- [8] S. Petrovic, in *Battery Technology Crash Course*, **2021**, pp. 73–88.
- [9] S. Petrovic, in *Battery Technology Crash Course*, **2021**, pp. 89–91.
- [10] Y. Wang, D. Zhou, V. Palomares, D. Shanmukaraj, B. Sun, X. Tang, C. Wang, M. Armand, T. Rojo, G. Wang, *Energy Environ Sci* **2020**, *13*, 3848–3879.
- [11] Z. Wen, J. Cao, Z. Gu, X. Xu, F. Zhang, Z. Lin, *Solid State Ion* **2008**, *179*, 1697–1701.
- [12] K. Mizushima, P. C. Jones, P. J. Wiseman, J. B. Goodenough, *Solid State Ion* **1981**, *3–4*, 171–174.
- [13] J. B. Goodenough, K. S. Park, *J Am Chem Soc* **2013**, *135*, 1167–1176.
- [14] T. Stephenson, Z. Li, B. Olsen, D. Mitlin, *Energy Environ Sci* **2014**, *7*, 209–231.
- [15] Y. Qin, D. Wang, M. Liu, C. Shen, Y. Hu, Y. Liu, B. Guo, *ACS Appl Mater Interfaces* **2021**, *13*, 49445–49452.
- [16] The Royal Swedish Academy of Sciences, *Press Release: The Nobel Prize in Chemistry 2019*, **2019**.
- [17] H. Bockholt, M. Indrikova, A. Netz, F. Golks, A. Kwade, *J Power Sources* **2016**, *325*, 140–151.
- [18] X. H. Liu, L. Zhong, S. Huang, S. X. Mao, T. Zhu, J. Y. Huang, *ACS Nano* **2012**, *6*, 1522–1531.
- [19] M. N. Obrovac, L. J. Krause, *J Electrochem Soc* **2007**, *154*, A103.
- [20] N. Nitta, F. Wu, J. T. Lee, G. Yushin, *Materials Today* **2015**, *18*, 252–264.
- [21] S. Whittingham, *Prog. Solid St. Chem* **1978**, *12*, 41–99.
- [22] S. Whittingham, *Science (1979)* **1976**, *192*, 1126–1127.

- [23] C. Julien, A. Mauger, A. Vijh, K. Zaghib, in *Lithium Batteries - Science and Technology*, **2016**, pp. 49–56.
- [24] C. Delmas, I. Saadoun, *Solid State Ion* **1992**, 53–56, 370–375.
- [25] C. Julien, A. Mauger, A. Vijh, K. Zaghib, in *Lithium Batteries - Science and Technology*, **2016**, pp. 1–25.
- [26] M. Weiss, R. Ruess, J. Kasnatscheew, Y. Levartovsky, N. R. Levy, P. Minnmann, L. Stolz, T. Waldmann, M. Wohlfahrt-Mehrens, D. Aurbach, M. Winter, Y. Ein-Eli, J. Janek, *Adv Energy Mater* **2021**, 11, 2101126.
- [27] C. C. Wang, A. Manthiram, *J Mater Chem A Mater* **2013**, 1, 10209–10217.
- [28] J. Nelson Weker, A. M. Wise, K. Lim, B. Shyam, M. F. Toney, *Electrochim Acta* **2017**, 247, 977–982.
- [29] B. Rowden, N. Garcia-Araez, *Energy Reports* **2020**, 6, 10–18.
- [30] Y. Kim, *Journal of Solid State Electrochemistry* **2013**, 17, 1961–1965.
- [31] S. Burkhardt, M. S. Friedrich, J. K. Eckhardt, A. C. Wagner, N. Bohn, J. R. Binder, L. Chen, M. T. Elm, J. Janek, P. J. Klar, *ACS Energy Lett* **2019**, 4, 2117–2123.
- [32] T. Ohashi, K. ichi Okazaki, T. Fukunaga, Z. Ogumi, T. Abe, *ChemElectroChem* **2020**, 7, 1644–1651.
- [33] V. Sironval, L. Reylandt, P. Chaurand, S. Ibouaadaten, M. Palmi-Pallag, Y. Yakoub, B. Ucakar, J. Rose, C. Poleunis, R. Vanbever, E. Marbaix, D. Lison, S. van den Brule, *Arch Toxicol* **2018**, 92, 1673–1684.
- [34] W. E. Gent, G. M. Busse, K. Z. House, *Nat Energy* **2022**, 7, 1132–1143.
- [35] A. Verma, A. J. Henne, D. R. Corbin, M. B. Shiflett, *Ind Eng Chem Res* **2022**, 61, 5285–5294.
- [36] W. Li, B. Song, A. Manthiram, *Chem Soc Rev* **2017**, 46, 3006–3059.
- [37] S. C. Yin, Y. H. Rho, I. Swainson, L. F. Nazar, *Chem. Mater.* **2006**, 18, 1901–1910.
- [38] A. van der Ven, G. Ceder, *Electrochemical and Solid-State Letters* **2000**, 3, 301–304.
- [39] M. D. Levi, D. Aurbach, *Journal of Physical Chemistry B* **2004**, 108, 11693–11703.
- [40] J. P. Peres, C. Delmas, A. Rougier, M. Broussely, F. Pertion, P. Biensan, P. Willmann, *J. Phys. Chem. Solids* **1996**, 57, 1057–1060.
- [41] J. Xu, E. Hu, D. Nordlund, A. Mehta, S. N. Ehrlich, X. Q. Yang, W. Tong, *ACS Appl Mater Interfaces* **2016**, 8, 31677–31683.
- [42] R. D. Shannon, *Acta Crystallographica Section A* **1976**, 32, 751–767.
- [43] K.-S. Park, S.-H. Park, Y.-K. Sun, K.-S. Nahm, Y.-S. Lee, M. Yoshio, *Journal for Applied Electrochemistry* **2002**, 32, 1229–1233.
- [44] M. Y. Song, I. H. Kwon, H. R. Park, D. R. Mumm, *Ceram Int* **2012**, 38, 2443–2448.

- [45] H. Pan, S. Zhang, J. Chen, M. Gao, Y. Liu, T. Zhu, Y. Jiang, *Mol Syst Des Eng* **2018**, 3, 748–803.
- [46] W. Li, X. Liu, H. Celio, P. Smith, A. Dolocan, M. Chi, A. Manthiram, *Adv Energy Mater* **2018**, 8, 1703154.
- [47] T. F. Yi, J. Mei, Y. R. Zhu, *J Power Sources* **2016**, 316, 85–105.
- [48] G. Ganas, G. Kastrinaki, A. G. Konstandopoulos, D. Versaci, *Mater Today Proc* **2018**, 5, 27416–27424.
- [49] Y. Q. Lai, M. Xu, Z. A. Zhang, C. H. Gao, P. Wang, Z. Y. Yu, *J Power Sources* **2016**, 309, 20–26.
- [50] D. Mohanty, K. Dahlberg, D. M. King, L. A. David, A. S. Sefat, D. L. Wood, C. Daniel, S. Dhar, V. Mahajan, M. Lee, F. Albano, *Nature Scientific Reports* **2016**, 6, 1–16.
- [51] E. Trevisanello, R. Ruess, G. Conforto, F. H. Richter, J. Janek, *Adv Energy Mater* **2021**, 11, 3003400.
- [52] R. Ruess, S. Schweidler, H. Hemmelmann, G. Conforto, A. Bielefeld, D. A. Weber, J. Sann, M. T. Elm, J. Janek, *J Electrochem Soc* **2020**, 167, 100532.
- [53] R. Koerver, I. Aygün, T. Leichtweiß, C. Dietrich, W. Zhang, J. O. Binder, P. Hartmann, W. G. Zeier, J. Janek, *Chemistry of Materials* **2017**, 29, 5574–5582.
- [54] R. Schmuck, R. Wagner, G. Hörpel, T. Placke, M. Winter, *Nat Energy* **2018**, 3, 267–278.
- [55] X. B. Cheng, R. Zhang, C. Z. Zhao, F. Wei, J. G. Zhang, Q. Zhang, *Advanced Science* **2015**, 3, 1500213.
- [56] B. S. Parimalam, A. D. MacIntosh, R. Kadam, B. L. Lucht, *Journal of Physical Chemistry C* **2017**, 121, 22733–22738.
- [57] S. Nowak, M. Winter, *Acc Chem Res* **2018**, 51, 265–272.
- [58] R. Hausbrand, G. Cherkashinin, H. Ehrenberg, M. Gröting, K. Albe, C. Hess, W. Jaegermann, *Mater Sci Eng B Solid State Mater Adv Technol* **2015**, 192, 3–25.
- [59] H. Maleki Kheimh Sari, X. Li, *Adv Energy Mater* **2019**, 9, 1–31.
- [60] E. Markevich, G. Salitra, D. Aurbach, *ACS Energy Lett* **2017**, 2, 1337–1345.
- [61] K. Matsumoto, K. Nakahara, K. Inoue, S. Iwasa, K. Nakano, S. Kaneko, H. Ishikawa, K. Utsugi, R. Yuge, *J Electrochem Soc* **2014**, 161, A831–A834.
- [62] G. M. Veith, M. Doucet, R. L. Sacchi, B. Vacaliuc, J. K. Baldwin, J. F. Browning, *Sci Rep* **2017**, 7, 1–15.
- [63] I. Takahashi, H. Kiuchi, A. Ohma, T. Fukunaga, E. Matsubara, *Journal of Physical Chemistry C* **2020**, 124, 9243–9248.
- [64] M. Kerlau, M. Marcinek, V. Srinivasan, R. M. Kostecki, *Electrochim Acta* **2007**, 52, 5422–5429.

- [65] M. Gauthier, T. J. Carney, A. Grimaud, L. Giordano, N. Pour, H. H. Chang, D. P. Fenning, S. F. Lux, O. Paschos, C. Bauer, F. Maglia, S. Lupart, P. Lamp, Y. Shao-Horn, *Journal of Physical Chemistry Letters* **2015**, 6, 4653–4672.
- [66] L. Baggetto, D. Mohanty, R. A. Meisner, C. A. Bridges, C. Daniel, D. L. Wood, N. J. Dudney, G. M. Veith, *RSC Adv* **2014**, 4, 23364–23371.
- [67] B. L. D. Rinkel, D. S. Hall, I. Temprano, C. P. Grey, *J Am Chem Soc* **2020**, 142, 15058–15074.
- [68] Y. Y. Wang, M. Y. Gao, S. Liu, G. R. Li, X. P. Gao, *ACS Appl Mater Interfaces* **2021**, 13, 7343–7354.
- [69] J. C. Hestenes, J. T. Sadowski, R. May, L. E. Marbella, *ACS Materials Au* **2022**, DOI 10.1021/acsmaterialsau.2c00060.
- [70] S. F. Lux, I. T. Lucas, E. Pollak, S. Passerini, M. Winter, R. Kostecki, *Electrochem commun* **2012**, 14, 47–50.
- [71] K. Tasaki, K. Kanda, S. Nakamura, M. Ue, *J Electrochem Soc* **2003**, 150, A1628.
- [72] Y. Yu, P. Karayaylali, Y. Katayama, L. Giordano, M. Gauthier, F. Maglia, R. Jung, I. Lund, Y. Shao-Horn, *Journal of Physical Chemistry C* **2018**, 122, 27368–27382.
- [73] J. Lüchtefeld, H. Hemmelmann, S. Wachs, K. J. Mayrhofer, M. T. Elm, B. B. Berkes, *Journal of Physical Chemistry C* **2022**, 126, 17204–17211.
- [74] H. Hemmelmann, J. K. Dinter, M. T. Elm, *Adv Mater Interfaces* **2021**, 8, 2002074.
- [75] M. Evertz, F. Horsthemke, J. Kasnatscheew, M. Börner, M. Winter, S. Nowak, *J Power Sources* **2016**, 329, 364–371.
- [76] D. R. Gallus, R. Schmitz, R. Wagner, B. Hoffmann, S. Nowak, I. Cekic-Laskovic, R. W. Schmitz, M. Winter, *Electrochim Acta* **2014**, 134, 393–398.
- [77] H. Zheng, Q. Sun, G. Liu, X. Song, V. S. Battaglia, *J Power Sources* **2012**, 207, 134–140.
- [78] A. M. Haregewoin, A. S. Wotango, B. Hwang, *Energy Environ. Sci.* **2016**, 9, 1955–1988.
- [79] T. He, Y. Lu, Y. Su, L. Bao, J. Tan, L. Chen, Q. Zhang, W. Li, S. Chen, F. Wu, *ChemSusChem* **2018**, 11, 1639–1648.
- [80] C. Qin, J. Cao, J. Chen, G. Dai, T. Wu, Y. Chen, Y. Tang, A. Li, Y. Chen, *Dalton Trans.* **2016**, 45, 9669–9675.
- [81] Z. Chen, D. Chao, J. Lin, Z. Shen, *Mater Res Bull* **2017**, 96, 491–502.
- [82] R. S. Negi, S. P. Culver, M. Wiche, S. Ahmed, K. Volz, M. T. Elm, *Physical Chemistry Chemical Physics* **2021**, 23, 6725–6737.
- [83] Y. Su, S. Cui, Z. Zhuo, W. Yang, X. Wang, F. Pan, *ACS Appl Mater Interfaces* **2015**, 7, 25105–25112.
- [84] H.-M. Cho, M. V. Chen, A. C. MacRae, Y. S. Meng, *ACS Appl Mater Interfaces* **2015**, 7, 16231–16239.
- [85] D. Wang, X. Li, Z. Wang, H. Guo, Y. Xu, Y. Fan, *Electrochim Acta* **2016**, 196, 101–109.

- [86] J. Cho, Y. J. Kim, B. Park, *Chemistry of Materials* **2000**, *12*, 3788–3791.
- [87] S. T. Myung, K. Izumi, S. Komaba, Y. K. Sun, H. Yashiro, N. Kumagai, *Chemistry of Materials* **2005**, *17*, 3695–3704.
- [88] F. Wang, Y. Luo, P. Liu, M. S. Balogun, J. Deng, Z. Wang, *Coatings* **2022**, *12*, 319.
- [89] C. Henriksen, J. K. Mathiesen, D. B. Ravnsbæk, *Solid State Ion* **2020**, *344*, 115152.
- [90] P. Guan, L. Zhou, Z. Yu, Y. Sun, Y. Liu, F. Wu, Y. Jiang, D. Chu, *Journal of Energy Chemistry* **2020**, *43*, 220–235.
- [91] R. S. Negi, S. P. Culver, A. Mazilkin, T. Brezesinski, M. T. Elm, *ACS Appl Mater Interfaces* **2020**, *12*, 31392–31400.
- [92] T. Kääriäinen, D. Cameron, M.-L. Kääriäinen, A. Sherman, *Atomic Layer Deposition*, **2013**.
- [93] T. E. Seidel, in *Handbook of Semiconductor Manufacturing Technology* (Eds.: R. Doering, Y. Nishi), CRC Press, **2008**, pp. 14.1-14–37.
- [94] H. Jeong, J. Kim, J. Soon, S. Chae, S. Hwang, J. H. Ryu, S. M. Oh, *Electrochim Acta* **2018**, *277*, 59–66.
- [95] A. Martens, C. Bolli, A. Hoffmann, C. Erk, T. Ludwig, M. el Kazzi, U. Breddemann, P. Novák, I. Krossing, *J Electrochem Soc* **2020**, *167*, 070510.
- [96] D. S. Hall, R. Gauthier, A. Eldesoky, V. S. Murray, J. R. Dahn, *ACS Appl Mater Interfaces* **2019**, *11*, 14095–14100.
- [97] J. Sicklinger, M. Metzger, H. Beyer, D. Pritzl, H. A. Gasteiger, *J Electrochem Soc* **2019**, *166*, A2322–A2335.
- [98] N. Dannehl, S. O. Steinmüller, D. V. Szabó, M. Pein, F. Sigel, L. Esmezjan, U. Hasenkox, B. Schwarz, S. Indris, H. Ehrenberg, *ACS Appl Mater Interfaces* **2018**, *10*, 43131–43143.
- [99] Y. Hu, A. Ruud, V. Miikkulainen, T. Norby, O. Nilsen, H. Fjellvåg, *RSC Adv* **2016**, *6*, 60479–60486.
- [100] W. Liu, X. Li, D. Xiong, Y. Hao, J. Li, H. Kou, B. Yan, D. Li, S. Lu, A. Koo, K. Adair, X. Sun, *Nano Energy* **2018**, *44*, 111–120.
- [101] W. Sun, M. Xie, X. Shi, L. Zhang, *Mater Res Bull* **2015**, *61*, 287–291.
- [102] M. J. Herzog, N. Gauquelin, D. Esken, J. Verbeeck, J. Janek, *Energy Technology* **2021**, *9*, 2100028.
- [103] M. K. Shobana, *J Alloys Compd* **2019**, *802*, 477–487.
- [104] N. Saqib, C. M. Ganim, A. E. Shelton, J. M. Porter, *J Electrochem Soc* **2018**, *165*, A4051–A4057.
- [105] S. E. Li, B. Wang, H. Peng, X. Hu, *J Power Sources* **2014**, *258*, 9–18.
- [106] W. Waag, S. Käbitz, D. U. Sauer, *Appl Energy* **2013**, *102*, 885–897.
- [107] W. Tang, Z. Chen, F. Xiong, F. Chen, C. Huang, Q. Gao, T. Wang, Z. Yang, W. Zhang, *J Power Sources* **2019**, *412*, 246–254.

- [108] R. S. Negi, E. Celik, R. Pan, R. Stäglich, J. Senker, M. T. Elm, *ACS Appl Energy Mater* **2021**, 4, 3369–3380.
- [109] S. L. Dreyer, K. R. Kretschmer, Đ. Tripković, A. Mazilkin, R. Chukwu, R. Azmi, P. Hartmann, M. Bianchini, T. Brezesinski, J. Janek, *Adv Mater Interfaces* **2022**, 9, 2101100.
- [110] J. B. Bates, N. J. Dudney, D. C. Lubben, G. R. Gruzalski, B. S. Kwak, X. Yu, R. A. Zuhr, *J Power Sources* **1995**, 54, 58–62.
- [111] Z. Shi, L. Lü, G. Ceder, *Current* **2003**, 3–5.
- [112] J. B. Bates, N. J. Dudney, B. J. Neudecker, F. X. Hart, H. P. Jun, S. A. Hackney, *J Electrochem Soc* **2000**, 147, 59–70.
- [113] P. J. Bouwman, B. A. Boukamp, H. J. M. Bouwmeester, P. H. L. Notten, *Solid State Ion* **2002**, 152–153, 181–188.
- [114] N. J. Dudney, B. J. Neudecker, **2008**, 4, 479–482.
- [115] J. B. Bates, N. J. Dudney, B. Neudecker, A. Ueda, C. D. Evans, *Solid State Ion* **2000**, 135, 33–45.
- [116] C. L. Liao, Y. H. Lee, K. Z. Fung, *J Alloys Compd* **2007**, 436, 303–308.
- [117] H. Xia, L. Lu, G. Ceder, *J Power Sources* **2006**, 159, 1422–1427.
- [118] H. Xia, L. Lu, G. Ceder, *J Alloys Compd* **2006**, 417, 304–310.
- [119] N. J. Dudney, *Electrochem. Soc. Interface* **2008**, 17, 44–48.
- [120] Y. J. Kim, H. Kim, B. Kim, D. Ahn, J. G. Lee, T. J. Kim, D. Son, J. Cho, Y. W. Kim, B. Park, *Chemistry of Materials* **2003**, 15, 1505–1511.
- [121] Z. Hu, Z. Deng, Q. Wei, T. Zhao, Y. Wang, **2017**, 2981–2992.
- [122] Y. Wang, B. Liu, Q. Li, S. Cartmell, S. Ferrara, Z. D. Deng, J. Xiao, *J Power Sources* **2015**, 286, 330–345.
- [123] J. Z. Wang, S. L. Chou, J. Chen, S. Y. Chew, G. X. Wang, K. Konstantinov, J. Wu, S. X. Dou, H. K. Liu, *Electrochem commun* **2008**, 10, 1781–1784.
- [124] S. Liu, Z. Wang, C. Yu, H. bin Wu, G. Wang, Q. Dong, J. Qiu, A. Eychmüller, X. W. Lou, *Advanced Materials* **2013**, 25, 3462–3467.
- [125] D. Becker, G. Cherkashinin, R. Hausbrand, W. Jaegermann, *Journal of Physical Chemistry C* **2014**, 118, 962–967.
- [126] P. J. Bouwman, B. A. Boukamp, H. J. M. Bouwmeester, H. J. Wondergem, *J Electrochem Soc* **2001**, 4, 311–317.
- [127] J. C. Dupin, D. Gonbeau, H. Benqlilou-Moudden, P. Vinatier, A. Levasseur, *Thin Solid Films* **2001**, 384, 23–32.
- [128] L. Baggetto, N. J. Dudney, G. M. Veith, *Electrochim Acta* **2013**, 90, 135–147.
- [129] N. D. Phillip, R. E. Ruther, X. Sang, Y. Wang, R. R. Unocic, A. S. Westover, C. Daniel, G. M. Veith, *ACS Appl Energy Mater* **2019**, 2, 1405–1412.

- [130] K. Edström, T. Gustafsson, J. O. Thomas, *Electrochim Acta* **2004**, 50, 397–403.
- [131] C. Jacob, T. Lynch, A. Chen, J. Jian, H. Wang, *J Power Sources* **2013**, 241, 410–414.
- [132] S. Benning, C. Chen, R. A. Eichel, P. H. L. Notten, F. Hausen, *ACS Appl Energy Mater* **2019**, 2, 6761–6767.
- [133] D. Takamatsu, Y. Koyama, Y. Orikasa, S. Mori, T. Nakatsutsumi, T. Hirano, H. Tanida, H. Arai, Y. Uchimoto, Z. Ogumi, *Angewandte Chemie - International Edition* **2012**, 51, 11597–11601.
- [134] K. T. Jung, G. B. Cho, K. W. Kim, T. H. Nam, H. M. Jeong, S. C. Huh, H. S. Chung, J. P. Noh, *Thin Solid Films* **2013**, 546, 414–417.
- [135] L. Baggetto, R. R. Unocic, N. J. Dudney, G. M. Veith, *J Power Sources* **2012**, 211, 108–118.
- [136] B. Yan, J. Liu, B. Song, P. Xiao, L. Lu, *Sci Rep* **2013**, 3, 3332.
- [137] K. Nishio, T. Ohnishi, M. Osada, N. Ohta, K. Watanabe, K. Takada, *Solid State Ion* **2016**, 285, 91–95.
- [138] J. Kim, H. Ma, H. Cha, H. Lee, J. Sung, M. Seo, P. Oh, M. Park, J. Cho, *Energy Environ Sci* **2018**, 11, 1449–1459.
- [139] M. Strafela, H. Leiste, K. Seemann, H. J. Seifert, S. Ulrich, *Vacuum* **2016**, 131, 240–245.
- [140] S. Berg, I. v. Katardjiev, *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films* **1999**, 17, 1916–1925.
- [141] T. Kwon, T. Ohnishi, K. Mitsuishi, T. C. Ozawa, K. Takada, *J Power Sources* **2015**, 274, 417–423.
- [142] M. Gellert, K. I. Gries, J. Zakel, A. Ott, S. Spannenberger, C. Yada, F. Rosciano, K. Volz, B. Roling, *Electrochim Acta* **2014**, 133, 146–152.
- [143] M. L. Williams, *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 76th Edition, **1996**.
- [144] D. Meyerhofer, *J Appl Phys* **1978**, 49, 3993–3997.
- [145] B. Parija, S. Panigrahi, **2009**, 83, 493–502.
- [146] M. L. Ruiz, I. D. Lick, M. I. Ponzi, E. R. Castellón, A. Jiménez-López, E. N. Ponzi, *Thermochim Acta* **2010**, 499, 21–26.
- [147] X. Zhang, W. J. Jiang, A. Mauger, Qilu, F. Gendron, C. M. Julien, *J Power Sources* **2010**, 195, 1292–1301.
- [148] K. Edström, T. Gustafsson, J. O. Thomas, *Electrochim Acta* **2004**, 50, 397–403.
- [149] W. Zhao, G. Zheng, M. Lin, W. Zhao, D. Li, X. Guan, Y. Ji, G. F. Ortiz, Y. Yang, *J Power Sources* **2018**, 380, 149–157.